
VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Fakulta hornicko-geologická



**MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ ODPADNÍ BIOMASY JEJÍM
ZPRACOVÁNÍM NA ADSORBENTY**

DOKTORSKÁ DISERTAČNÍ PRÁCE

Studijní program: Inženýrská ekologie

Studijní obor: Ochrana životního prostředí v průmyslu

Školitel: Prof. Ing. Karel Obroučka, CSc.

ŘÍJEN 2008

Ing. Pavla Ličáková

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	11
3	SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ V OBLASTI ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	12
3.1	OBEČNÉ POZNATKY O ADSORBENTECH	12
3.2	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA UHLÍKATÝCH ADSORBENTŮ	12
3.3	HLAVNÍ DRUHY UHLÍKATÝCH ADSORBENTŮ	13
3.4	HISTORIE A SOUČASNOST VÝROBY UHLÍKATÝCH ADSORBENTŮ V ČESKÉ REPUBLICE A VE SVĚTĚ.	15
3.5	PŘÍPRAVA ADSORBENTŮ Z BIOMASY	20
3.5.1	<i>Surovina.....</i>	20
3.5.2	<i>Karbonizace.....</i>	22
3.5.3	<i>Aktivace karbonizátu s cílem zlepšit vlastnosti aktivátu</i>	24
3.5.4	<i>Regenerace</i>	29
3.5.5	<i>Příprava zrněných a formovaných adsorbentů.....</i>	31
3.6	VÝZNAMNÉ VLASTNOSTI ADSORBENTŮ A METODY JEJICH HODNOCENÍ.....	32
3.7	MOŽNOSTI PRŮMYSLOVÉHO VYUŽITÍ ADSORBENTŮ	36
3.7.1	<i>Využití adsorbentů k odstranění škodlivých látek z plynů.....</i>	36
3.7.2	<i>Využití adsorbentů ke znovuzískávání rozpouštědel</i>	39
3.7.3	<i>Využití adsorbentů ve vodárenství</i>	41
3.7.4	<i>Využití adsorbentů k dekontaminaci půdy a podzemní vody.....</i>	45
4	TEORETICKÝ ROZBOR PROCESU KARBONIZACE ODPADŮ	47
4.1	OBEČNÁ CHARAKTERISTIKA KARBONIZAČNÍHO PROCESU	47
4.2	VLIV DÍLČÍCH PARAMETRŮ NA PRŮBĚH KARBONIZACE	48
4.3	KARBONIZACE BIOMASY	49
5	TEORIE ADSORPCE	51
5.1	ADSORPCE.....	51
5.2	ADSORPČNÍ IZOTERMY	52
5.3	VYJADŘOVÁNÍ ADSORPČNÍCH ROVNOVAH	54
5.4	EXPERIMENTÁLNÍ METODY STANOVENÍ ADSORPČNÍ IZOTERMY	59
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	62
6.1	NÁVRH EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU PŘÍPRAVY ADSORBENTŮ Z VYBRANÝCH DRUHŮ ODPADNÍ BIOMASY	62
6.2	CHARAKTERISTIKA VZORKOVÉ ZÁKLADNY	63
6.2.1	<i>Obecná charakteristika vzorku masokostní moučky</i>	63
6.2.2	<i>Charakteristika vzorku dřevních pilin smíšených</i>	64
6.2.3	<i>Charakteristika vzorku směsi kůry a dřevních pilin</i>	65
6.2.4	<i>Charakteristika vzorku směsné biomasy ze zemědělské výroby.....</i>	65
6.2.5	<i>Charakteristika vzorku smrkových hoblin</i>	65
6.2.6	<i>Charakteristika vzorku bukových hoblin</i>	66
6.2.7	<i>Charakteristika skořápek vlašských ořechů.....</i>	66
6.2.8	<i>Charakteristika vzorku kukuřičných klasů.....</i>	66
6.3	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	67
6.4	POUŽITÉ TESTOVACÍ METODY	68
6.4.1	<i>Metoda termické analýzy</i>	68
6.4.2	<i>Metoda extrakce</i>	69
6.4.3	<i>Metoda stanovení jodového adsorpčního čísla.....</i>	70
6.4.4	<i>Metoda stanovení měrného povrchu.....</i>	71
6.4.5	<i>Metoda stanovení mechanické pevnosti.....</i>	73
6.5	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY VYBRANÝCH VZORKŮ ODPADNÍ BIOMASY	74
6.5.1	<i>Extrakční zkoušky masokostní moučky</i>	74
6.5.2	<i>Hodnocení vzorků biomasy metodou termické analýzy</i>	75
6.6	LABORATORNÍ KARBONIZAČNÍ ZKOUŠKY VZORKŮ V RETORTÁCH	75

6.6.1	<i>Příprava karbonizátu bez přídavku pojidel</i>	75
6.6.2	<i>Posouzení kvality karbonizátu z pohledu jeho adsorpčních schopností</i>	79
6.6.3	<i>Aktivační zkoušky připravených karbonizátů.....</i>	83
6.6.4	<i>Posouzení kvality vyrobených aktivátů</i>	84
6.7	POLOPROVOZNÍ KARBONIZAČNÍ ZKOUŠKY S VYUŽITÍM PROCESU AGLOMERACE.....	86
6.7.1	<i>Příprava karbonizátu pojením</i>	86
6.7.2	<i>Posouzení kvality karbonizátu z pohledu jeho adsorpčních schopností</i>	92
6.7.3	<i>Aktivace pojených karbonizátů v rotační peci</i>	92
6.7.4	<i>Posouzení kvality vyrobených aktivátů</i>	95
6.8	TESTOVÁNÍ PŘIPRAVENÝCH ADSORBENTŮ K DOČIŠŤOVÁNÍ FENOLČPAVKOVÝCH VOD.....	98
6.8.1	<i>Vliv adsorpce v závislosti na teplotě promíchávání fenolčpavkové vody s adsorbentem.....</i>	98
6.8.2	<i>Modelování sorpce fenolů.....</i>	99
7	DISKUSE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	104
8	ZÁVĚR	110
9	SEZNAM INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	113
10	VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST	120
11	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	122
12	SEZNAM OBRÁZKŮ	125
13	SEZNAM TABULEK.....	127
14	PŘÍLOHY	128

1 ÚVOD

Tvorba a ochrana životního prostředí se v dnešní době stává jednou z klíčových otázek životní úrovně obyvatelstva. Do popředí vstupuje naléhavá potřeba zlepšit životní prostředí a docílit zřetelného obratu v celkové ekologické situaci, nutnost řešit a zavádět nové environmentální technologie vedoucí k omezování, příp. úplnému odstranění znečištění a důrazněji přispívat k ochraně vod a ovzduší.

Stejně jako v jiných průmyslově rozvinutých zemích je v České republice životní prostředí poškozováno emisemi plyných, tuhých a kapalných látek, které představují závažný celosvětový ekologický problém. Zdroje emisí znečišťujících látek jsou ve všech oblastech průmyslové výroby, zejména však v chemickém a hutním průmyslu, při zpracování uhlí nebo ropy a rovněž v energetice. Existuje řada způsobů, jak znečištění omezit, příkladně změna technologie, surovin nebo paliva, úprava paliva, optimalizace řízení procesu aj. Jedním z dílčích řešení je aplikace adsorbentů v uvedených oblastech, zejména při čištění odpadních vod, při odstraňování škodlivých látek (jako jsou oxid siřičitý, oxidy dusíku, chlorovodík, těžké kovy, apod.) ze spalín nebo při zachycování organických par, rozpouštědel a pachových látek.

Adsorbenty jsou pórovité materiály s rozvinutým vnitřním povrchem, které jsou schopné vázat na svém povrchu některé látky z plyných a kapalných směsí. Podle původu jsou adsorbenty přírodní na bázi zeolitů, vedle nich se však stále více uplatňují uhlíkaté adsorbenty připravené uměle z vhodných prekursorů. Uhlíkaté adsorbenty jsou ve srovnání se zeolitickými cenově výhodnější a zároveň nejsou tak citlivé na vodní páru. Proto je jejich používání v průmyslovém měřítku rozšířenější, než používání zeolitů.

Ekonomicky, technologicky a zejména ekologicky vhodnou se jeví možnost přípravy adsorbentu na bázi odpadní biomasy v jednostupňovém karbonizačním technologickém procesu, kdy z odpadní biomasy je vyroben karbonizací levný finální produkt, který je využíván jako adsorbent. Předpokladem pro realizaci takové technologie je vhodný typ biomasy, který svými výchozími parametry splňuje podmínky zušlechťovacího procesu, v tomto případě karbonizace.

Biomasa je organická hmota rostlinného nebo živočišného původu. Může být výsledkem záměrné výrobní činnosti v zemědělství a lesnictví [1]. Kromě těchto účelových

zdrojů může být biomasa odpadem ze zemědělské výroby nebo průmyslové činnosti (dřevozpracující a potravinářský průmysl atd.), je však také složkou komunálního odpadu.

Jedním z materiálových způsobů využití biomasy je její transformace na adsorpční materiály. Z důvodů, proč se věnovat otázce adsorbentů na této surovinové základně, lze uvést následující skutečnosti:

- ❑ roste poptávka po levných adsorpčních materiálech při řešení ochrany čistoty vod a ovzduší, např. pro odstraňování škodlivých složek včetně těžkých kovů ze spalin a při čištění odpadních vod,
- ❑ charakteristickým rysem levného adsorbentu je jeho neregenerativní použití, kdy po vyčerpání své adsorpční schopnosti je spálen ve vhodném spalovacím zařízení, bez nutnosti reaktivace,
- ❑ s přijímáním nových legislativních opatření v odpadovém hospodářství se stává nevyhnutelným i ekonomicky a ekologicky efektivnější způsob zpracování odpadní biomasy.

V současné době spolu s rozvojem různých technik využívajících adsorbenty jsou intenzivně hledány i nové možnosti jejich výroby. Ukazuje se, že odpadní biomasa by mohla být vhodnou surovinou pro výrobu uhlíkatých adsorbentů. Hlavní výhoda jejího použití spočívá jak v její nízké pořizovací ceně, tak ve skutečnosti, že v mnohých případech se jedná o využití nepotřebného odpadního materiálu. Právě možnost zpracovat odpadní biomasu na adsorbenty se stala motivem pro sestavení experimentálního programu a je obsahem předkládané disertační práce.

Předkládaná disertační práce vedle vymezení cílů práce a rámcové osnovy pro jejich dosažení rovněž shrnuje současné poznatky v oblasti adsorbentů, technologie jejich výroby i obvyklé vlastnosti adsorbentů. Dále jsou rozebírány některé možnosti přípravy adsorbentů na bázi odpadní biomasy a uvedeny rovněž hlavní možnosti uplatnění adsorbentů v řadě technologií.

Hlavní pozornost byla věnována experimentálnímu laboratornímu výzkumu zaměřenému na přípravu adsorbentů z různých druhů odpadní biomasy a testování vyrobených vzorků na míru jejich adsorpční schopnosti. V první části byla nejprve navržena metoda výroby uhlíkatých adsorbentů ze zpracovaných surovin. Ve druhé části

pak byly posuzovány metody testování výsledných materiálů na míru jejich adsorpční schopnosti metodou stanovení jodového adsorpčního čísla, stanovení měrného povrchu (S_{BET}), distribuce velikosti pórů a určení objemu pórů. Jsou zde uvedeny i výsledky experimentálních prací zaměřených na možnosti použití vyrobených adsorbentů pro čištění zejména odpadních vod. Součástí této práce bylo i porovnání vlastních experimentálně získaných (připravených) adsorbentů s vybranými komerčními adsorbenty.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce je **posouzení možností materiálového využití odpadní biomasy, zejména masokostní moučky a dřevní biomasy ze zemědělské a lesní výroby, jejím zpracováním na materiály s vysokou adsorpční schopností.**

Dosažení uvedeného cíle je předpokládáno následujícím postupem:

- ☐ Provedení literární rešerše k tématu.
- ☐ Vytvoření základní databáze vybraných vlastností zkoumaných vzorků odpadní biomasy (elementární analýza, termogravimetrická (TG) a diferenční termická analýza (DTA) vzorků).
- ☐ Navržení laboratorního postupu výroby adsorbentů z odpadní biomasy.
- ☐ Realizace laboratorních karbonizačních zkoušek. Zjištění optimálních podmínek tepelného zpracování poloproduktu.
- ☐ Sledování vlastností vzniklého karbonizátu z hlediska jeho adsorpčních schopností metodou stanovení jodového adsorpčního čísla, specifického povrchu (S_{BET}), distribuce velikosti pórů a určení objemu pórů.
- ☐ Studium aktivačních podmínek při procesu „fyzikální“ aktivace ve vztahu k vlastnostem aktivátu.
- ☐ Posouzení možností použití vyrobených adsorbentů pro čištění zejména odpadních vod.
- ☐ Navržení dalšího postupu výzkumu s cílem optimalizace podmínek pro přípravu adsorpčního materiálu, blížícího se svými vlastnostmi a možnostmi použití aktivnímu uhlí.

3 SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ V OBLASTI ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Současné poznatky o této problematice se prohlubují prakticky každým dnem. To proto, že v současné době nacházejí adsorbenty stále nové oblasti použití a možnosti jejich uplatnění zdaleka nelze považovat za vyčerpané. Dále se intenzivně sleduje zvýšení adsorpční schopnosti adsorbentů a selektivita jejich působení úpravou technologie např. impregnací hmoty vybranými chemikáliemi.

3.1 Obecné poznatky o adsorbentech

Adsorbenty jsou vysoce pórovité materiály s rozvinutým vnitřním povrchem a s příslušnou adsorpční schopností, které jsou schopny zachycovat z plynných nebo kapalných směsí některé látky. Jejich uplatnění je všestranné, přitom hlavní uplatnění nacházejí v nejrůznějších „clean“ technologiích [2],[3].

Adsorpční schopnost povrchu úzce souvisí s poloměrem zakřivení místních nepravidlostí povrchu. Největší je na vrcholech, menší na hranách, potom na plochách a nejmenší v dutinách. Proto jsou vhodnými adsorbenty přírodní i syntetické tuhé látky amorfní nebo mikrokrytalické struktury.

Vedle přirozených zdrojů adsorbentů (zeolity aj.) se výrobci orientují také na adsorbenty, připravované uměle, při tom surovinou mohou být materiály různého původu, zpravidla organického charakteru. V praxi nacházejí uhlíkaté adsorbenty ze všech druhů adsorpčních materiálů díky svým universálním vlastnostem největší uplatnění. Proto bude v další části disertační práce věnována prvořadá pozornost právě tomuto druhu adsorpčních materiálů.

3.2 Základní charakteristika uhlíkatých adsorbentů

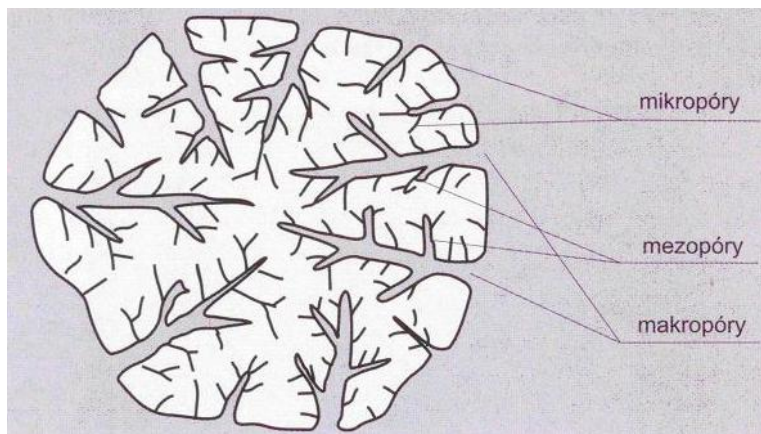
Vysoká adsorpční schopnost uhlíkatých adsorbentů je způsobena velkým množstvím pórů o různých velikostech, při čemž každá skupina pórů má určitý interval poloměrů.

Podle mezinárodní normy IUPAC [4] z roku 1972 se podle průměru póry rozdělují na tyto kategorie:

- semimikropóry s průměrem menším než 0,4 nm
- mikropóry s průměrem 0,4 až 2 nm

- mezopóry o průměru mezi 2 a 50 nm
- makropóry o průměru větším než 50 nm.

Schematické znázornění rozvinuté pórovité struktury uhlíkatých materiálů je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Model rozvinuté pórovité struktury uhlíkaté hmoty[2]

Pro samotnou adsorpci jsou nejvýznamnější semimikropóry a mikropóry vzhledem k jejich téměř 95 % podílu na celkovém vnitřním povrchu. Jsou rozhodujícím činitelem adsorpční schopnosti daného uhlíkatého materiálu. Hlavní funkce makropórů, vzhledem k jejich velikosti, spočívá ve zprostředkování přístupu molekul adsorbátů k pórům menších rozměrů v hloubce zrna. Mezopóry slouží v převážné míře jako transportní póry pro difúzi molekul adsorbátů od makropórů k mikropórům. V mezopórech dochází ke kapilární kondenzaci s typickou hysterezní smyčkou na adsorpční izotermě [5].

Tvar i velikost pórů se může měnit jak v rámci daného adsorbentu, tak mezi adsorbenty navzájem. Nejčastěji se u pórů předpokládá válcovitý či prasklinový tvar. Skutečná morfologie pórů však může být daleko rozmanitější, příkladem jsou tzv. lahvičkové tvary se zúženým vstupním hrdlem [6], [7].

3.3 Hlavní druhy uhlíkatých adsorbentů

Podle typu pórovité struktury se rozlišují tři základní druhy povrchově aktivních materiálů [8], [9]:

a) aktivní uhlí

vysoce pórovitý adsorbent se středním poloměrem pórů větším než 0,8 nm. Má širokou oblast využití. *Práškové aktivní uhlí* se používá především na odbarvování

a čištění produktů chemického, farmaceutického a potravinářského průmyslu. Nachází také uplatnění při úpravě pitných a odpadních vod [8], [10]. Nasycený adsorbent se ve většině případů odstraňuje spalováním. *Granulované druhy aktivního uhlí* slouží při čištění plynů k zachycování nežádoucích látek z plyných směsí. Nasycený adsorbent se regeneruje. Granulované aktivní uhlí se používá také na výrobu impregnovaného aktivního uhlí nebo na výrobu uhlíkatých molekulových sít. *Aktivní uhlí impregnované* se používá ke speciálním účelům pro zachycování různých velmi jedovatých látek nebo radioaktivních plynů. Podle konkrétního účelu použití se provádí impregnace vhodnou chemikálií. Často se impregnovaná uhlí používají jako katalyzátor sloužící k přeměně jedovatých složek plynů na nejedovaté. Např. při odstraňování formaldehydu z odpadního vzduchu se čištění provádí na impregnovaném aktivním uhlí, které katalyzuje jeho oxidaci na CO₂ a vodu [5], [8].

b) aktivní koksy

pórovitá struktura obsahuje jak úzké mikropóry, tak i mezopóry i větší rozšířené póry. Adsorpční povrch se vytváří jen v procesu karbonizace. Většinou se již neaktivuje nebo jen krátkou dobu. Může se vyrábět jak z hnědého tak i černého uhlí. Způsob přípravy je však v obou případech odlišný. Z hnědého uhlí se vyrábí aktivní koks v kusové a práškové formě a dodává se jako adsorpční materiál na jedno použití. Po vyčerpání jeho kapacity se obvykle likviduje spálením v adekvátní spalovně [11]. Aktivní koks z černého uhlí se vyrábí nejčastěji ve tvaru výlisků a je určen k opakovanému použití. Za čisticím procesem je zařazena regenerace nasyceného adsorbentu. Důležitou vlastností je u tohoto typu koksu vysoká mechanická pevnost.

Aktivní koks jako nejlevnější adsorpční uhlíkatý materiál se používá především k odstraňování SO₂, NO_x a některých jiných škodlivin ze spalin (HCl, dioxiny, HCN apod.) [12].

c) uhlíkatá molekulová síta

jsou charakteristická výskytem semimikropórů se středním poloměrem pod 0,8 nm. Vyznačují se schopností oddělovat malé molekuly od velkých. Důležitou vlastností je vysoká pevnost, neboť molekulová síta se používají především na dělení plyných směsí, kdy dělení směsi na adsorbentu probíhá za rozdílných tlaků.

Tlakové rázy mohou způsobit v adsorpčním loži nepatrný pohyb adsorbentu a tím i jeho postupný otěr nebo rozpad.

Všechny tyto materiály mají stejný vzhled, podstatně se však liší svými fyzikálními vlastnostmi (zejména velikostí vnitřního povrchu a svými adsorpčními schopnostmi). Nejdůležitější fyzikální vlastnosti těchto materiálů jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1 Základní vlastnosti uhlíkatých adsorbentů [9]

uhlíkatý materiál	vnitřní povrch² (m²/g)	sypná hmotnost³ (g/dm³)	zdánlivá hustota³ (g/dm³)	skutečná hustota³ (g/dm³)	objem ads. pórů³ (cm³/g)
aktivní koks	50 - 400	450 - 600	800 - 1000	2000 - 2400	do 0,15
aktivní uhlí	400 - 1500	350 - 500	600 - 800	2000 - 2400	0,2 - 0,8
uhlík. mol. síto	400 - 600	600 - 890	975 - 1200	2100 - 2500	0,2 - 0,4

3.4 Historie a současnost výroby uhlíkatých adsorbentů v České republice a ve světě

Průmyslová produkce adsorbentů byla v bývalém Československu zahájena v roce 1913 ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem. V době první světové války se zde vyráběly zrněné adsorbenty aktivací štípaného dřeva chloridem zinečnatým, které se používaly jako náplně ochranných filtrů dýchacích masek. Po první světové válce se k výrobě začalo používat jiných surovin, a to mandlových a kokosových skořápek. Tento adsorbent, označovaný jako G-1000, byl Spolkem vyvážen do celého světa, kde si získal díky vysoké adsorpční schopnosti a značné mechanické pevnosti tu nejlepší pověst [8], [9].

V letech 1921 až 1923 však byla výroba adsorbentů přestěhována do pobočného závodu Spolku v Ostravě - Hrušově. Výrobní technologie aktivace chloridem zinečnatým zůstala zachována, ke kalcinaci však byly použity modernější etážové pece s pohyblivými rameny. Vyráběly se zde především odbarvovací práškové adsorbenty Carboraffin, které se používaly hlavně v cukrovarnictví později i v chemickém průmyslu. Koncem dvacátých let byly etážové kalcinační pece nahrazeny modernějšími rotačními pecemi, ve kterých již nedocházelo k poškození struktury produktu, znečišťování železem apod. V třicátých letech byla dále dovážena surovina pro výrobu adsorbentů (kokosové a mandlové skořápky) nahrazena dřevěnými pilinami. Začaly se vyrábět lisované adsorbenty, které

byly určeny pro zachycování těkavých rozpouštědel (pod označením Supersorbon) a pro zachycování benzolu ze svítiplynu (Benzorbon). Supersorbon impregnovaný potaší a sloučeninami zinku se používal rovněž i v armádě do filtrů dýchacích masek. Práškové a lisované adsorbenty se vyráběly v Ostravě - Hrušově stejnou technologií až do roku 1990. Výroba byla ukončena především z ekologických důvodů a vlivem značné zastaralosti výrobního zařízení, kde byly vynakládány jen nejnútnejší výdaje na údržbu a opravy. V roce 1990 bylo vyrobeno asi 2000 tun práškového adsorbentu Carboraffin a asi 300 tun formovaného adsorbentu pod označením HS 1 až HS 4. Velká část adsorbentů byla prodána do zahraničí. Mezi největší zahraniční odběratele patřila zejména Kuba a Mongolsko [8].

Roku 1923 začala vyrábět adsorbenty také firma K. Rademacher v Praze - Karlíně. Aktivace se prováděla směsí chloridu zinečnatého a chloridu vápenatého. Adsorbenty nazývané Radit byly používány k odbarvování červených vín. Časem však tato výroba zanikla [9].

Na Slovensku byla výroba adsorbentů zahájena v roce 1965 ve Slovenských lučobných závodech Hnúšť'a. Toto dřevné uhlí se vyrábělo nejprve v pecích podobných milířům, od roku 1959 pak v šachtových pecích typu Lambiotte. Jako surovina pro výrobu dřevného uhlí bylo použito tvrdé bukové dřevo. Z dřevného uhlí se dále vyráběly práškové a granulované adsorbenty aktivací vodní párou v rotačních pecích. Pro snížení aktivačních teplot se k poloproductu přidával KOH nebo kyselina fosforečná. V roce 1990 se zde vyrobilo asi 700 tun granulovaných druhů a asi 300 tun práškových druhů adsorbentu. Granulované adsorbenty se používaly k následné výrobě impregnovaných adsorbentů. Hlavní část produkce byla v té době určena pro vojenské účely, omezená část pro volný trh (cukrovary, vodárny a pod.). Vyráběly se zde také speciální adsorbenty impregnované jódem, které byly určeny pro adsorpci radioaktivních plynů v jaderných elektrárnách. V roce 1993 byla výroba zastavena z ekologických a ekonomických důvodů. Nyní je výroba v Hnúšti obnovena v omezeném měřítku [13].

Dalším výrobcem je podnik Chemopetrol Litvínov, kde je od roku 1972 realizována výroba tzv. Chezacarbu, který je možné v některých případech použít jako adsorbent ekvivalentní aktivnímu koksu (např. při čištění spalin ze spaloven odpadů nebo čištění odpadních vod). Chezacarb je však adsorbent na bázi aktivních sazí [14].

K nejvýznamnějším evropským producentům uhlíkatých adsorbentů patří zejména firmy Norit, Chemviron Carbon, Rheinbraun, Carbo-Tech, Ceca a Pica.

Holandská firma Norit je považována za jednoho z největších výrobců adsorbentů na světě. Má výrobní závody v Holandsku (adsorbenty se zde vyrábějí z rašeliny), Skotsku (Glasgow - surovinou je zde hlavně dřevo) a USA (Texas). Kromě toho vlastní tato firma i zařízení na reaktivaci použitého adsorbentu, která se nacházejí v Holandsku a Itálii. Firma vyrábí nejrůznější druhy práškového, kusového i aktivního uhlí k nejrozmanitějším účelům použití. Používá jak technologie fyzikální aktivace, tak technologie chemické aktivace. Největší aplikační oblast představuje vodárenství a čištění odpadních vod [15].

Další z významných výrobců adsorbentů na světě je firma Chemviron Carbon, která je součástí společnosti Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania - USA. Evropské vedení společnosti Chemviron Carbon sídlí v Belgii. Výrobní závody firmy Chemviron Carbon se nacházejí v Belgii a Spojeném království. Firma Chemviron Carbon vyrábí přes 200 druhů adsorbentu ve všech základních formách včetně impregnovaných druhů [16].

Aktivní koks vyrábějí firmy Rheinbraun a Carbo-Tech. Firma Rheinbraun (Německo) vyrábí aktivní koks z hnědého uhlí v kusové nebo práškové podobě. Používá se jako tzv. adsorbent na jedno použití především při čištění spalin ze spaloven odpadů a při čištění odpadních vod.

Druhý výrobce aktivního koksu v Německu, firma Carbo-Tech, vyrábí formovaný aktivní koks ve tvaru válečků. Surovinou je černé koksovatelné uhlí, které se pro výrobu aktivního koksu speciálně upravuje částečnou oxidací za řízených podmínek. Tento adsorbent se používá především při odsíření a denitrifikaci spalin z tepelných elektráren jako tzv. adsorbent pro opakované použití, tzn. že po nasycení adsorbovanými látkami je podroben regeneraci a poté znovu použit pro čištění spalin [9].

K větším výrobcům adsorbentů v Evropě dále patří francouzské firmy CECA a PICA a italská firma Esimit.

Dále působí na evropském trhu s adsorbenty mnoho prodejců tohoto adsorpčního materiálu. K největším z nich patří firma Lurgi Energie und Umwelt GmbH (Frankfurt). Tato firma má vlastní regenerační zařízení na regeneraci použitého adsorbentu. Firma prodává adsorbenty různých výrobců, mezi nimi i uhlí Chemviron Carbon.

Dalším velkým prodejcem adsorbentů je firma Silcarbon Aktivkohle GmbH. Tato firma prodává adsorbenty vyrobené hlavně v Číně, Japonsku a Indonésii. V posledních letech se objem adsorbentu prodaného touto firmou pohybuje od jednoho do dvou tisíc tun ročně. Firma vlastní rovněž zařízení na regeneraci použitého adsorbentu, které se nachází ve Finsku [3], [9].

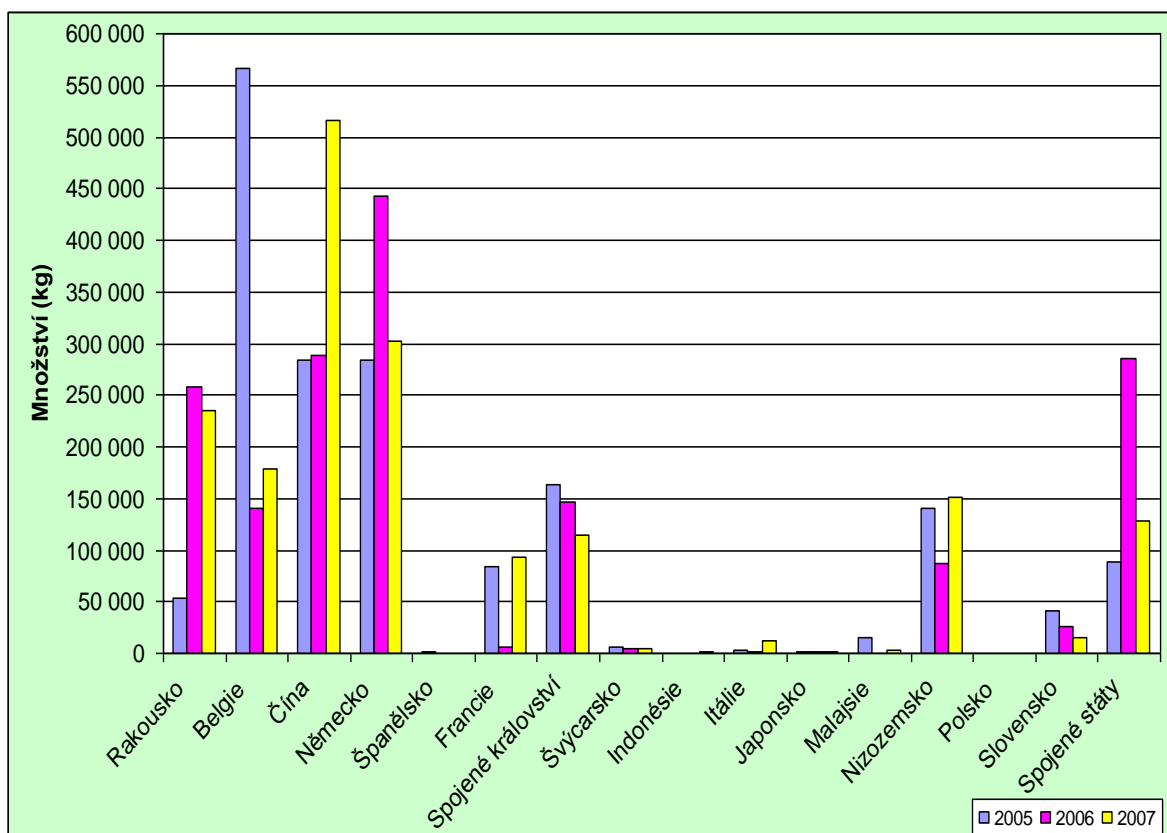
Postavení adsorpčních materiálů na trhu je stále velmi silné vzhledem k jejím unikátním vlastnostem a relativně příznivé ceně. Světová roční výroba adsorbentů se odhaduje na 500 000 tun, při tom roční nárůst spotřeby dosahuje 7 % [17], [18]. Přibližně 55 % tohoto množství je vyráběno v práškové formě, asi 35 % ve formě granulí a zbytek ve formě výlisků a tablet. Podle Bansala a kol. [17] je přibližně 80 % celkové produkce (prášek, granule a tablety) používáno pro separaci látek z kapalné fáze a zbylých 20 % (granule a tablety) slouží pro separace plynů. Nejvyšší nárůst spotřeby adsorbentu je v technologiích čištění vzduchu, regenerace rozpouštědel a čištění pitné vody. Nové aplikace se objevují velmi rychle, zejména v oblasti životního prostředí, a tím se udržuje rychlý nárůst poptávky po tomto produktu.

V ČR se v současné době adsorbenty nevyrábějí (pokud k tomuto druhu adsorpčních materiálů nepočítáme adsorbenty „Chezacarb“, připravované z odpadních sazí speciální technologií), i když je zde dostatek vhodných surovin, zejména hnědého uhlí a lignitu. V naprosté většině případů je k nám tento materiál dovážen. Informace o cenách a množství dovozu adsorbentů do ČR v jednotlivých letech jsou uvedeny v tabulce 2. Cena produktu závisí na jakosti adsorbentu, zejména adsorpční schopnosti, mechanické pevnosti a případných přísadách, zvyšujících selektivní sorpci některých látek. Vývoj dovozu adsorbentů do ČR v letech 2005 až 2007 je zobrazen na obrázku 2. Jak je z něho patrné, nejvyšší zastoupení v dovozu adsorbentů do ČR připadá na Německo, Čínu a Belgii. V posledních letech došlo k velkému rozmachu v Číně, kde se vyrábějí adsorbenty ze skořápek kokosových ořechů o vynikající kvalitě a především velmi nízké ceně. Kanada, USA a evropské státy mohou jen stěží cenově konkurovat tomuto adsorbentu a proto se zaměřují především na výrobu speciálních druhů adsorpčních materiálů (impregnovaných, vícenásobně aktivovaných atd.).

Protože se předpokládá v blízké budoucnosti další nárůst spotřeby adsorbentů, je vyvíjena technologie jejich výroby z domácích surovin. Významným prekursorem se stává odpadní biomasa.

Tabulka 2 Přehled cen a množství dovozu adsorbentů (v období 2005-2007)[19]

Název zboží	Název země	1.1. - 31.12. 2005		1.1. - 31.12. 2006		1.1. - 31.11. 2007	
		Množství v kg	Cena za kg	Množství v kg	Cena za kg	Množství v kg	Cena za kg
Adsorbent	Rakousko	54 191	15,80	257 670	14,40	234 685	15,00
	Belgie	566 891	49,10	139 911	29,90	178 371	29,20
	Čína	284 432	21,20	289 240	29,00	515 980	36,40
	Německo	283 732	51,90	442 357	41,60	302 172	49,40
	Španělsko	850	155,30	-	-	500	86,00
	Francie	83 961	36,80	6 848	234,70	93 851	132,90
	Spojené království	163 478	75,90	146 806	71,70	114 197	76,30
	Švýcarsko	6 696	261,40	5 201	263,80	5 246	264,80
	Indonésie	750	100,00	500	96,00	1 000	94,00
	Itálie	3 189	112,30	2 210	177,40	11 785	38,40
	Japonsko	1 400	500,00	842	387,20	1 626	105,20
	Malajsie	14 621	28,30	-	-	3 120	21,50
	Nizozemsko	141 115	66,90	87 613	79,10	151 552	70,10
	Polsko	689	76,90	176	198,90	5	-
	Slovensko	41 665	122,30	26 484	123,00	14 639	99,60
	Spojené státy	88 667	119,60	285 045	94,60	128 679	82,40
	Tchaj-wan	-	-	17 200	33,00	-	-
	Kanada	-	-	5	800,00	-	-
	Turecko	-	-	4	1 000,00	-	-

**Obr. 2 Vývoj dovezeného množství adsorbentů v letech 2005 až 2007**

3.5 Příprava adsorbentů z biomasy

Tato výroba je progresivním způsobem využití biomasy již z toho důvodu, že surovina k jejich výrobě je levná a snadno dostupná. Výrobu adsorbentu lze posuzovat z hlediska:

1. použité suroviny
2. karbonizace
3. způsobu aktivace
4. možnosti regenerace.

3.5.1 Surovina

K výrobě uhlíkatých adsorbentů může být použita prakticky každá výchozí látka s vysokým obsahem uhlíku [20]. Adsorbenty jsou tak vyráběny z různých druhů materiálů, např. z hnědých uhlí, černých uhlí, různých druhů dřeva [21], [22], [23], rašeliny, vybraných druhů rostlin a pecek z ovocných plodů (meruněk) [24], skořápek lískových ořechů, kokosových ořechů [25], slámy [26] nebo také z odpadních produktů, jako jsou např. použité pneumatiky [27] a odpadní kaly z průmyslových čistíren odpadních vod [28], [29], odpady z plastových materiálů [25] atd. Řada adsorbentů se dováží a jejich ceny vzrůstají [17]. Nachází se zde tedy nová možnost využití zcela nových a netradičních zdrojů biomasy i odpadů, které ji obsahují.

Dávno známým adsorbentem je kostní uhlí (spódium) dosud běžně používané v cukrovarnickém průmyslu. Knowles [30] uvádí přehled objevení, vývoje a aplikace kostního uhlí. Podstatný je jeho význam v oblasti životního prostředí, kde hraje důležitou roli při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod.

Živočišné uhlí je v asanačních ústavech již běžně připravováno karbonizací živočišných produktů, jako jsou např. kosti. Výchozím materiálem pro výrobu živočišného uhlí však musí být materiál kategorie 3 nebo ekvivalent, jak je definováno v nařízení (ES) č. 1774/2002 Evropského parlamentu a Rady ze 3. října 2002 [31], stanovujícím zdravotnické předpisy týkající se vedlejších živočišných produktů, neurčených pro lidskou potřebu.

Obdobnou problematikou se zabývali i Smíšek a Černý, kteří v publikaci [8] stručně popsali postup výroby kostního uhlí. Mechanicky očištěné kosti se nejprve drtí a sekají na drobné kousky a posléze se z nich organickými rozpouštědly extrahují tuky. Odtučněné

kosti se karbonizují v nepřímě vytápěných ocelových retortách při teplotě 700 až 950 °C. Plyny vycházející z retort se ochlazují a získává se z nich amoniak (2,5 % hm.) a dehet (20 % hm.). Po skončení karbonizace, která trvá asi 8 hodin, se karbonizovaný produkt nechá zvolna vychladnout. Výtěžek je cca 60 %. Konečnou úpravou je drcení a sítování. Vlastnosti živočišného uhlí velmi závisí na druhu použitých kostí a na způsobu jejich skladování před zpracováním. Tvrdší, hutnější kosti poskytují živočišné uhlí s menší adsorpční schopností, avšak delší životností. Vyrobené živočišné uhlí může být následně použito jako kostní uhlí, které je pro své adsorpční (zvláště odbarvovací) schopnosti používáno v cukrovarech a ve škrobárnách.

V článku [32] autoři hodnotí pórovitou strukturu a adsorpční schopnost adsorbentů připravených z biomasy (směs pryskyřice a olivových pecek). Struktura pórů byla zkoumána rtuťovou porozimetrií a adsorpcí pentanu, cyklohexanu a toluenu a také stanovením hodnoty adsorpce methylenové modři. Výsledky byly porovnány spolu s komerčním aktivním uhlím. Na základě vyhodnocených výsledků bylo zjištěno, že vyrobený adsorbent o požadované struktuře pórů vykazuje lepší adsorpční schopnosti než komerční adsorbent.

Garcia a kol. [33] se zabývali studiem sorpčních schopností adsorbentů získaných z odpadních kalů. Byly využity dva druhy kalů a předloženy tři způsoby zpracování včetně sušení, pyrolýzy a chemické aktivace. Adsorpční schopnost vzorků byla hodnocena stanovením jodového čísla a adsorpcí methylenové modři z kapalně fáze. Výsledky ukazují, že vysušené splaškové kaly měly velkou adsorpční schopnost pro jod a methylenovou modř. Adsorpční data byla vyhodnocena Langmuirovým a Freundlichovým modelem.

Podrobným studiem struktury pórů a účinnosti adsorpce na adsorbentech připravených z pecek švestek se zabývali Tseng a kol. [34]. Byly optimalizovány podmínky pro přípravu těchto adsorbentů. Experimentální výsledky potvrdily, že připravené adsorbenty jsou ekonomicky vhodnější pro odstranění barviv na rozdíl od jiných adsorbentů.

Prezentovaná práce [35] se zabývala přípravou pórovitých uhlíkatých materiálů ze zemědělských odpadů - kukuřičných klasů s použitím aktivační metody. Nejprve byla provedena chemická úprava vzorků hydroxidem draselným/uhličitánem draselným (KOH/K₂CO₃). Fyzikální aktivace byla provedena v rozmezí teplot 500-800 °C po dobu

ohřevu vodní párou 1 hodiny. Byl studován vliv teploty aktivace na konečných fyzikálních vlastnostech produktů, jako jsou měrný povrch (S_{BET}), celkový objem pórů a hustota pórů. Experimentální výsledky potvrdily, že s rostoucí teplotou karbonizace dochází ke vzniku adsorbentů s vysokým měrným povrchem a vysokým celkovým objemem pórů. Porovnáním výsledků fyzikálních vlastností uhlíkatých produktů s komerčním adsorbentem se ukazuje, že adsorbenty připravované ze zemědělských odpadních kukuřičných klasů jsou vyhovující pro použití v procesech čištění a mohou být proto využívány při různých průmyslových aplikacích.

Po volbě vhodné suroviny s případnou její úpravou následuje v technologickém postupu výroby uhlíkatých adsorbentů karbonizační proces.

3.5.2 Karbonizace

Během karbonizačního procesu se průběžně odvádějí plynné produkty tepelného rozkladu uhlíkatého materiálu. Pevný zbytek se seskupuje do organizovaných krystalografických útvarů (tj. elementárních grafitických krystalů) s turbostratickým uspořádáním větších celků (jejich vzájemná poloha je neuspořádaná). Tím vznikají volné štěrbiny mezi rovinami uhlíkatých atomů, které se při karbonizaci zčásti či úplně zaplňují rozkladnými produkty prchavých látek (dehty), neorganizovaným uhlíkem, nebo se alespoň uzavírá přístup do těchto dutin zakrytím vstupních otvorů a zamezí se tak přístup plynného media do těchto štěrbin. Výsledný karbonizační produkt má proto velmi malou adsorpční schopnost [3]. Materiál s vysokou adsorpční schopností je však získán teprve aktivací karbonizovaného produktu za podmínek, kdy aktivační látka (vodní pára, CO_2 apod.) reaguje s uhlíkem. Tento způsob bývá nazýván „fyzikální aktivace“.

Materiál s vysokou adsorpční schopností lze vyrobit i jiným způsobem, a to tak, že se uhlíkatý výchozí materiál karbonizuje za přídavku látek omezujících tvorbu dehtů (např. ZnCl_2 , případně jiných Lewisových kyselin). Pro tento způsob je používáno názvu „chemická aktivace“ [17], [36]. Princip procesu „fyzikální“ a „chemické“ aktivace je podrobněji uveden níže.

Průběh karbonizace lze rovněž z hlediska přípravy adsorbentů ovlivnit různými způsoby, např. konečnou teplotou karbonizace, rychlostí vzestupu teploty, granulometrickou skladbou suroviny, karbonizací za zvýšeného či sníženého tlaku, lisováním za zvýšené teploty s následující karbonizací atd.

Práce prezentovaná v publikaci [37], je zaměřena na studium pyrolýzy masokostní moučky v termováhách za účelem srovnání různých kinetických modelů pro získání informací o rozkladném procesu masokostní moučky. Pyrolýza byla provedena pro malé rychlosti ohřevu (5, 10, 15 a 20 °C/min) do teplot 900 °C v přítomnosti dusíku. Získané výsledky byly vyhodnoceny a srovnány s různými modely uvedenými v literatuře.

Jedním ze způsobů odstraňování odpadní masokostní moučky je vakuová pyrolýza. Tento postup byl zkoumán v laboratorních podmínkách na chemické fakultě Laval Univerzity v kanadském Quebecu. Výsledný produkt obsahuje 15,1 % spalitelného plynu, 35,1 % vysoce výhřevného oleje, tuhý zbytek bohatý na minerály (39,1 %) a kapalnou fázi s obsahem organických látek (10,7 %). Plyn a kapalná fáze se dá využít k dodání tepla pro vakuový reaktor a k sušení masokostní moučky. Olej lze využít samostatně nebo ve směsi s ropnými produkty jako palivo pro varné kotle nebo plynové turbíny. Získané výsledky ukázaly, že vakuová pyrolýza masokostní moučky může být vhodnou alternativou při porovnání se spalovnami a cementářskými pecemi [38].

Ve studii [39] se autoři zabývali zkoumáním vlastností karbonizačních produktů získaných z živočišných kostí. Výzkum byl zaměřen na studium adsorpce iontů kovů na kostním uhlí. Složení karbonizačních zbytků vzniklých termickým rozkladem masokostní moučky se ukazuje být vhodným pro přepracování těchto zbytků na uhlíkaté adsorbenty.

V článku [40] je diskutována problematika zpracování skořápek lískových a arašídových ořechů karbonizací. Byla studována kinetická data procesu karbonizace. Složení, výhřevnost a vlastnosti povrchu adsorbentů byly analyzovány k určení jejich možnosti použití jako biopaliva anebo pro další konverzi na adsorbenty.

Možnosti využití zemědělských odpadů, jako jsou olivové pecky, vřetena kukuřičných klasů a čajové odpady, uvádí autoři v publikaci [41]. Odpadní materiály byly připraveny do válečkovitých tvarů a dávkovány do reaktoru. Tepelné zpracování vstupních surovin proběhlo za nepřístupu vzduchu při vysokých teplotách (950 -1250 °C). Cílem experimentálních testů bylo stanovit optimální podmínky karbonizace vedoucí k produkci kvalitních tuhých zbytků a zužitkovat tak různé druhy odpadů. Byl sledován vliv teploty, velikosti částic, výnosu a reaktivity na průběh karbonizace. Experimentálně bylo ověřeno, že zvyšováním karbonizační teploty dochází ke snížení výnosu adsorbentu. Výnos se zvýší se stoupající velikostí částic vzorků. Vyšší obsah ligninu v olivových slupkách má za následek vyšší výnos adsorbentu s porovnáním s vřeteny kukuřičných klasů. Adsorbenty z

olivových slupek byly více reaktivní při následném zplyňování než adsorbenty z vřeten kukuřičných klasů kvůli vyššímu obsahu popela.

3.5.3 Aktivace karbonizátu s cílem zlepšit vlastnosti aktivátu

Při aktivačním procesu je z karbonizátu pomocí vhodného aktivačního média neuspořádaný uhlík odstraňován, což vede ke zvýšení sorpční schopnosti výchozí suroviny uvolněním zanesených dutin.

Podle použitého média aktivace rozdělujeme proces do dvou základních skupin :

- „chemická aktivace“
- „fyzikální aktivace“

Oba uvedené názvy, aktivace „chemická“ a „fyzikální“, jsou nevhodné a nemají logickou souvislost se skutečnou povahou příslušných pochodů. Jsou to však termíny tradičně zavedené a běžně v literatuře i praxi používané [42].

Aktivace „chemická“

Adsorbenty lze vyrobit technologickým postupem, který spojuje karbonizaci a aktivaci uhlíkatého materiálu v jednom stupni. Výchozí surovina (zejména dřevo) je karbonizována za přídavku vhodných látek omezujících tvorbu dehtu, obvykle se používá chlorid zinečnatý nebo kyselina fosforečná. Každé z uvedených činidel vytváří odlišnou strukturu materiálu z hlediska distribuce pórů a velikosti měrného povrchu. Takto pouze jednou operací je získán materiál s vysokými sorpčními schopnostmi, upotřebitelný v řadě specifických aplikací. Výše uvedený postup je principem chemické aktivace [17], [36].

Důležitou roli při výběru aktivačního činidla zaujímá i konečná aplikace, pro kterou je hotový aktivát určen. Při chemické aktivaci výsledný aktivát vždy obsahuje určité množství aktivačního činidla, což může negativně ovlivnit konečné vlastnosti aktivátu. Neméně důležitou podmínkou je i nezávadnost výrobní technologie aktivátu z hlediska ochrany životního prostředí. Právě z tohoto důvodu dochází ke snižování výroby uhlíkatých adsorbentů připravovaných na bázi aktivace chloridem zinečnatým.

V práci [42] je studována příprava adsorbentů z různých druhů dřeva (kaštanu, cedrového dřeva, ořechu) chemickou aktivací s přídavkem koncentrované kyseliny fosforečné (36 až 85 % hm.). Připravené adsorbenty byly hodnoceny následujícími technikami: fyzikální adsorpcí plynů, vysokotlakou rtuťovou porozimetrií (pro zjišťování

povrchových vlastností adsorbentů), chemickým rozbořem a měřením hustoty. Byl studován vliv aktivace na strukturní vlastnosti adsorbentů. Závěrem autoři konstatovali, že adsorbent připravovaný chemickou aktivací s přídavkem 36 % hm. H_3PO_4 měl lepší strukturní vlastnosti než ten, který byl připraven s přídavkem 85 % hm. H_3PO_4 .

Aktivace „fyzikální“

Proces fyzikální aktivace spočívá v částečném zplynění uhlíkatého materiálu, přičemž jako plynná oxidační činidla jsou nejčastěji používány vodní pára nebo oxid uhličitý, případně bývá některými výrobci volena jejich vhodná směs. Při aktivacím procesu neorganizovaný amorfni uhlík reaguje s aktivacím činidlem rychleji než uhlík krystalitů a tím dochází k uvolnění zaplněných dutin mezi jednotlivými krystalitami. V průběhu aktivace dochází i k vyhořívání základních uhlíkových krystalitů, čímž se rozšiřují již existující póry, případně vznikají póry větších průměrů úplným vyhořením stěn mezi sousedními mikropóry. To způsobuje zvýšení podílu mezopórů a makropórů, zatímco objem mikropórů se snižuje. Proto významnou roli vedle teploty hraje i čas, po který aktivace probíhá [36].

Z předpokládaného mechanismu „fyzikální“ aktivace tedy vyplývá, že důležitým faktorem ovlivňujícím strukturu výsledného materiálu bude i doba styku karbonizátu s aktivacím médiem. Vyhořívání základních krystalitů může mít na jednotlivých místech povrchu, jenž je vystaven reakci, různou rychlost, takže dochází k dalšímu vzniku pórů.

Měřítkem stupně aktivace je zpravidla hodnota tzv. opalu, což je v procentech vyjádřený hmotnostní úbytek materiálu při aktivaci vztažený na hmotnost výchozího karbonizovaného produktu jako základu. Někdy se také používá hodnoty tzv. aktivacního výtěžku, což je hmotnost výsledného aktivního uhlí v procentech hmotnosti karbonizovaného meziproductu před aktivací [8].

Hodnota opalu se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$opal = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \cdot 100 \quad , \quad \% \text{ hm.} \quad (3.1)$$

kde a_1 je hmotnost vzorku před aktivací [g],

a_2 je hmotnost vzorku po aktivaci [g]

Podle [43] při opalu menším než 50 % vzniká adsorbent s mikropórovitou strukturou, přesáhne-li hodnota opalu 75 %, má adsorbent strukturu makropórovitou a pohybuje-li se opal v rozmezí od 50 do 75 %, získá se adsorbent se smíšenou strukturou se zastoupením mikro - i makropórů.

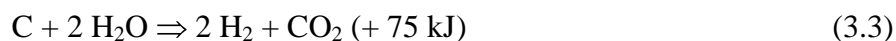
Obecně můžeme konstatovat, že průběh a výsledky aktivace závisí na teplotě, době aktivace, zplyňovacím prostředku a jeho koncentraci, reaktivitě aktivovaného materiálu, velikosti částic apod.

Většina adsorbentů, používaných ve světě, je vyráběna právě „fyzikální“ aktivací, protože tento postup odstraňuje většinu nevýhod aktivace „chemické“. Zcela odpadají problémy s čistotou výsledného aktivátu a rovněž problematika ochrany životního prostředí (zejména ve vodním hospodářství) se při tomto procesu přesouvá do komerčně zvládnuté oblasti čisticích technik.

Aktivace vodní párou

Aktivace vodní párou je typem „fyzikální“ aktivace, kdy se jako aktivační médium používá pouze vodní pára. Vlastní proces aktivace může probíhat jak v rotační peci, tak i (a to častěji) ve speciálně konstruovaných reaktorech. V závislosti na velikosti zrna produkovaného aktivního materiálu se používá buď reaktorů s pevným ložem nebo reaktorů fluidních.

Velký adsorpční povrch uhlíkatých adsorbentů se v procesu aktivace vodní párou vytváří zplyněním části uhlíkatého materiálu (přednostně reaguje amorfnní uhlík) reakcí s aktivačním médiem. Základní aktivační reakce je možno popsat následujícími rovnicemi:



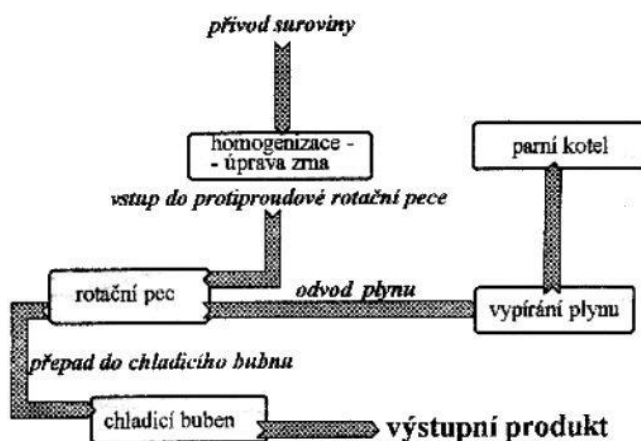
Při vhodném aktivačním postupu se vytvoří obrovský počet pórů, takže celková plocha jejich stěn (tzv. vnitřní povrch) dosahuje velmi značných hodnot a je základním předpokladem velké sorpční schopnosti aktivních uhlíkatých materiálů.

Na základě předpokládaného mechanismu průběhu aktivačního procesu lze usoudit, že hlavními faktory, které výrazně ovlivní vlastní proces, budou teplota a dokonalost přístupu aktivačního média ke karbonizátu. Toto objasňuje vhodnost fluidních reaktorů pro přípravu aktivních uhlíkatých materiálů.

V provozních podmínkách je nejprve vhodná surovina karbonizována při relativně nízké teplotě tak, aby se dosáhlo požadovaného stupně odplynění karbonizovaného materiálu. Poloprodukt, který je výsledkem karbonizačního procesu, obsahuje pouze malé nebo uzavřené póry, takže nemůže být v surové formě dobrým adsorbentem. Zvýšení sorpčních schopností poloproduktů se dosahuje v aktivační fázi procesu, která na rozdíl od karbonizace probíhá při vyšších teplotách [44].

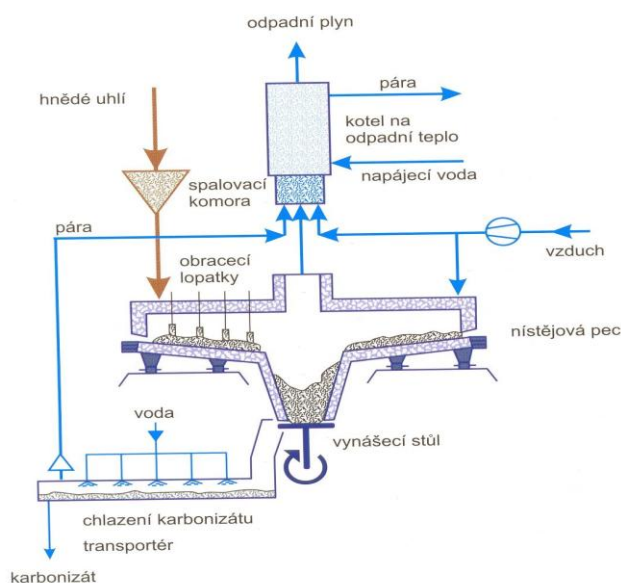
Jako příklad aktivace vodní párou možno uvést práci [45], v níž se autoři zabývali uhlíkatými adsorbenty připravenými z odpadní biomasy. Byl sledován výnos a kvalita vzniklých karbonizačních produktů. Jako vstupní materiály byly vybrány různé lesní a zemědělské zbytky (odřezky z břízy, olivové pecky, vylisovaná cukrová třtina, pelety slámy). Původní materiál byl karbonizován a následně aktivován vodní párou. Konečná teplota pyrolýzy byla 700 - 800 °C a doba aktivace 1 až 2 hodiny. U získaných adsorbentů byl stanoven měrný povrch a jodové adsorpční číslo. Výsledky vzorků karbonizovaných v inertní atmosféře dusíku jsou vzájemně porovnávány. Závěrem autoři konstatovali, že přítomnost páry silně působí na výnos a vlastnosti produktů. Získaný tuhý zbytek v přítomnosti vodní páry má vlastnosti aktivních uhlí.

Základní výrobní postupy adsorbentů jsou znázorněny na obr. 3 - 5. V posledních letech doznala významného rozšíření výroba adsorbentů v rotačních pecích příp. v pecích nístějových. Rotační pece mají výhodu v intenzivnější výměně hmoty a tepla při průchodu suroviny reakčním prostorem. Materiál a aktivační médium mohou procházet reaktorem souproutně nebo protiproudě, rovněž ohřev hmoty může být přímý nebo nepřímý. Nevýhodou je přílišný pohyb materiálu, způsobující ztráty otěrem.

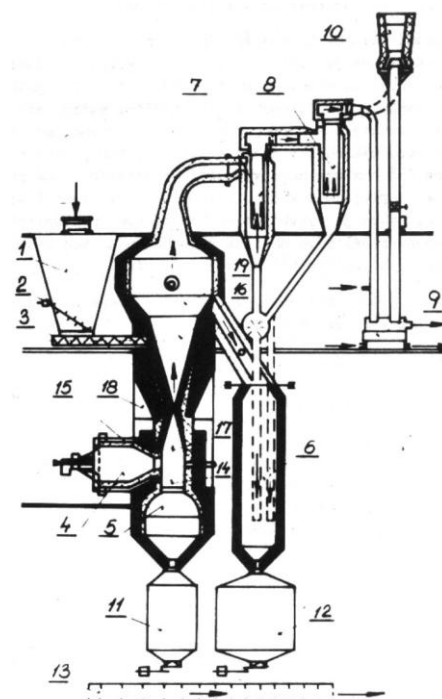


Obr. 3 Schéma výroby adsorbentů v rotační peci [3]

Zatímco rotační válcové pece se uplatnily spíše při odplynění dřeva a rašeliny, jsou nístějové rotační pece společnosti SALEM (USA) vysoce produktivním zařízením pro výrobu drobnozrnných a prachových polokoksů. Energetický obsah produktů může být využit k výrobě páry, alternativně i elektřiny. Výchozí surovina je karbonizována v tenké vrstvě na deskové rotující nístěji. Při každém otočení nístěje dochází k převrácení uhlí obracecími lopatkami a tím ke zlepšení přestupu tepla. Postup karbonizace SALEM se uplatnil zejména v Německu firmou Rheinbraun, kde je od roku 1984 provozován.



Obr. 4 Nístějová rotační pec SALEM [2]



Obr. 5 Schéma fluidního reaktoru [3]

1-zásobník, 2-vibrátor, 3-šnekový dávkovač, 4-spalovací komora, 5-komora přepadajících zrn, 6-sběrač, 7, 8-cyklony, 9-odlučovač kondenzátu, 10-hořák, 11,12-chladicí komory, 13-dopravník, 14-mísicí komora, 15-izolace, 16-prostor fluidního lože, 17, 18-dýza, 19-pásma uklidnění

Fluidní pece jsou nejmodernějším typem aktivačních pecí. Karbonizovaný materiál se aktivuje v proudu topných plynů s přídavkem vodní páry ve vrstvě ve vznosu. Takto se vyrobí adsorbenty velmi jemné zrnitosti, vynikající především rovnoměrným proaktivováním, nesnadno dosažitelným v pecích jiného typu. Výhodou fluidní aktivace je možnost zpracování prachového nebo jemně granulovaného materiálu.

3.5.4 Regenerace

Základním problémem není jen tvorba a příprava vhodného adsorbentu, ale rovněž udržení jeho mohutné adsorpční schopnosti po dlouhou dobu, neboť poté dochází k poklesu jeho účinnosti v důsledku zaplňování sorpčního povrchu adsorbátem. Vzhledem ke všem zmíněným výrobním operacím je cena adsorbentu poměrně vysoká, proto existuje snaha vrátit aktivní hmotu po regeneraci (reaktivaci) do technologického cyklu. Účelem regenerace je tedy odstranění zachycených adsorbovaných látek v předcházející fázi procesu a tím obnovení adsorpční schopnosti aktivního materiálu.

Adsorpce je reverzibilní proces a škodliviny lze odstranit z adsorbentu desorpcí nebo reaktivací.

Desorpcí rozumíme obrácení adsorpčního procesu. Adsorpční účinek Van der Waalsových sil se sníží tak, že škodliviny jsou z adsorbentu uvolňovány. Používají se následující postupy:

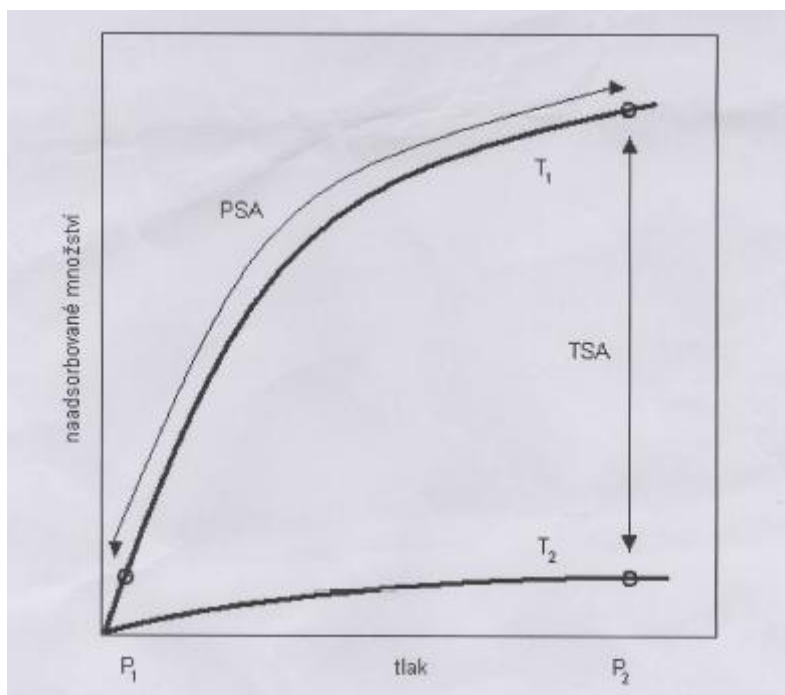
- **teplotní** - zvýšením teploty se sníží Van der Waalsovy síly tak, že se adsorbované látky uvolňují. K tomu se používá pára (110 – 160 °C) nebo ohřátý dusík. U nízkovroucích látek je možno proces adsorpce-desorpce provést až 2000krát,
- **tlakové** - snížením parciálního tlaku se dosáhne snížení Van der Waalsových sil a adsorbent je desorbován,
- **extrakční** - desorpcí v kapalně fázi jsou adsorbované látky rozpuštěny do extrahovadla (např. fenol do xylenu, síra do sirouhlíku apod.) [46].

Rozlišují se 3 základní druhy průmyslově používaných adsorpčně-desorpčních procesů TSA (adsorpce se změnou teploty – angl. Temperature swing adsorption), PSA (adsorpce se změnou tlaku – angl. Pressure swing adsorption) a CSA (adsorpce se změnou složení – angl. Composition swing adsorption).

Princip metody TSA je založen na střídání provozních teplot. Adsorpce probíhá za běžných teplot a tlaků, regenerace adsorbentu je realizována za vysokých teplot. Zahřívání adsorbentu může být přímé (např. horkým plynem), nebo nepřímé, nejčastěji v dvouplášťových adsorbérech. Metoda našla uplatnění zejména v oblasti odstraňování par organických rozpouštědel z ovzduší [9].

Podstatou procesu PSA je střídání tlaku během adsorpčně – desorpčních cyklů. Adsorpce probíhá za vysokých tlaků a následuje odtlačování nebo evakuace adsorbentu,

při které dojde k desorpci adsorbovaných složek. Rozdíl tlaků mezi adsorpční a desorpční fází může dosáhnout až několika MPa. Technologie PSA je široce využívána v různých průmyslových operacích (např. při dělení složek ze směsi plynů) [9]. Princip metod je schematicky znázorněn na obr. 6.



Obr. 6 Princip metod s měněním se tlakem (PSA) a teplotou (TSA) [47]

Reaktivací se rozumí úplná regenerace adsorbentu párou při teplotě vyšší než 600 °C. Škodliviny jsou při těchto teplotách spalovány bez významného vyhoření adsorbentu. Toto je možné jen tak, že obsah kyslíku při reaktivaci je velmi nízký a používá se jen určité množství páry. Jen malá část adsorbentu se spotřebuje na tzv. opal. Toto množství se musí po reaktivaci nahradit novým adsorbentem. Po reaktivaci se často stává, že vnitřní povrch reaktivovaného adsorbentu se zvětší a tím se zvětší jeho aktivita, ale změní se zastoupení jednotlivých pórů. Reaktivace se provádí v reaktivacích pecích (rotačních, etážových, fluidních).

V práci [48] se autoři zabývali rozvojem pórovité struktury kostního uhlí během odbarvování cukrovarnického sirupu. Byly posuzovány specifický povrch (90 m²/g), jodové adsorpční číslo a adsorpce methylenové modři, distribuce pórů (převládají

mezopóry) pro surové a aktivované uhlí. Po odbarvení byla u kostního uhlí provedena regenerace a tím byla obnovena adsorpční schopnost aktivního materiálu.

3.5.5 Příprava zrněných a formovaných adsorbentů

Zrněné adsorbenty se připravují tak, že se vstupní uhlíkatá surovina rozemele na vhodných mlýnech na velmi jemný materiál, poté se smísí na hnětacích zařízeních s vhodným pojídlem. Takto připravená směs se s použitím hydraulického lisu tvaruje do podoby výlisků, následně suší, karbonizuje a aktivuje.

Rovněž je možno vynechat drcení a mletí výchozí suroviny a pouze jen materiál vytřídit vhodnými sítý na zrna jednotné velikosti, nechat zkarbonizovat a zaktivovat a poté provést drcení vyrobeného kusového adsorbentu. Tyto adsorbenty se obvykle vyznačují nepravidelným geometrickým tvarem, jejich střední zrno je určeno okatostí třídících ploch, jimiž drcený materiál po průchodu drtičem prochází. Takto se zpracovávají např. adsorbenty připravené ze skořápek kokosových ořechů [8].

Cílem aglomerace není jenom zvětšení zrnitosti materiálu, ale i zlepšení jeho vlastností (pevnosti, tvrdosti) nebo vytvoření produktů s novými vlastnostmi. Toho lze dosáhnout různými procesy, z nichž se v průmyslu nejvíce používá peletizace (nabalování), briketace (tlaková aglomerace), nebo slinování (termická aglomerace) [3].

Pro každý aglomerační proces je třeba zvolit optimální pojídlo. Mezi hlavní kritéria volby patří: cena, vlastnosti pojídla, fyzikální vlastnosti aglomerovaného materiálu (zrnitost, povrch, pevnost atd.). Jako tradiční pojídla se nejčastěji používají **dehet** a **smola**.

Formované adsorbenty z práškových aktivních uhlí nejsou množstevně významné, neboť v důsledku mísení s pojídly se zčásti ztrácí aktivita výrobku. Tento postup je dosti komplikovaný a ekonomicky neefektivní, pokud výrobek nebude mít vzhledem ke své kvalitě vysokou prodejní cenu, příp. pokud původní prekursor nebude mít velmi nízkou cenu.

3.6 Významné vlastnosti adsorbentů a metody jejich hodnocení

Na adsorbenty jsou kladeny určité požadavky, pramenící z jejich budoucího užití. Jedná se zejména o splnění určitých charakteristik, jež je možno rozdělit do následujících skupin parametrů:

Fyzikálně-mechanické vlastnosti

- sypná hustota
- granulometrická skladba,
- objemová hustota
- mechanická pevnost

Podrobnější popis uvádí literatura [43].

Fyzikálně-chemické vlastnosti

- distribuce pórů – objem pórů, jejich průměry, distribuce
- specifický povrch
- sorpční schopnost - jodové adsorpční číslo, adsorpce methylenové modři, fenolu, nebo benzenu z vodných roztoků [49]
- smáčecí teplo

Vlastnosti chemické

- vlhkost
- obsah minerálních příměsí
- vyluhovatelnost materiálu
- prchavá hořlavina

Metody ke stanovení uvedených vlastností adsorbentů jsou podrobně uvedeny v normách [10].

Mezi nejdůležitější vlastnosti, kterými lze charakterizovat adsorbenty, patří sypná hmotnost, zdánlivá a skutečná hustota, specifický povrch, objem adsorpčních pórů, distribuce velikosti pórů a jodové adsorpční číslo.

Sypná hustota

Sypná hustota představuje hmotnost adsorpčního materiálu naplněného v nádobě o jednotkovém objemu (1 dm^3 nebo 1 m^3) za předpokladu, že se jedná o objem materiálu včetně nevyplněného prostoru mezi jednotlivými zrny [10]. Stanovení se provádí nasypáním adsorbentu do odměrného válce o definovaném objemu a jeho zvážení.

Přesný postup stanovení je definován pomocí normy [50]. Je to velmi významný ukazatel, který nachází uplatnění při navrhování velikosti adsorpčních zařízení. Synná hustota je závislá na granulometrické skladbě, obsahu vlhkosti, na výšce sypané vrstvy.

Zdánlivá hustota

Vyjadřuje hmotnost jednotkového objemu materiálu vztaženého na vlastní adsorpční materiál i s celým pórovitým systémem. Stanovuje se pyknometricky za použití kapaliny, která nesmáčí povrch adsorbentu a za atmosférického tlaku vyplní tento volný prostor, ale nevniká do pórů. Nejčastěji se používá rtuť [10].

Skutečná hustota

Vyjadřuje hmotnost jednotkového objemu materiálu vztaženého pouze na vlastní uhlíkatý skelet adsorpčního materiálu s vyloučením objemu pórů. Stanovuje se pyknometricky, je nutné však jako pyknometrické medium použít látku, která pronikne spolehlivě do celého pórovitého systému, ale nesmí se adsorbovat [10].

Specifický povrch (S_{BET})

Představuje celkový povrch pórů obsažených uvnitř adsorpčního systému. Jeho hodnoty mohou dosahovat i více než $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ adsorbentu.

Objem adsorpčních pórů

Objem pórů je takový objem, který se zaplní adsorbátem v případě úplného nasycení adsorbentu až do rovnovážného stavu při maximální možné koncentraci adsorbátu.

Distribuce velikosti pórů

Distribucí pórů rozumíme rozdělení pórů v pórovitém systému podle jejich velikosti. Z distribuční křivky pórů lze zjistit, která velikost pórů v systému převládá a zda se jedná o úzce či široce pórovitý systém [17], [8]. V úzce pórovitém systému převládají póry menších velikostí, póry větších velikostí zde tvoří jen malý podíl. Opačně je tomu v případě široce pórovitých materiálů, u kterých převládají póry větších velikostí.

Vnitřní povrch adsorpčních materiálů je možno zjišťovat několika odlišnými postupy. Nejčastěji se používá měření **adsorpce z plynné fáze**. Jde o přesný, avšak časově i přístrojově značně náročný postup, který je založen na měření adsorpční izotermu některého z permanentních plynů (nejčastěji se používá N_2 nebo CO_2) při nízké teplotě.

Adsorbent se před měřením dokonale odplyní evakuací a vytemperuje na teplotu měření (teplota bodu varu permanentního plynu). Měření probíhá dávkováním adsorptivu v závislosti na tlaku do ustavení rovnováhy. Tímto postupem je možno proměřit adsorpční izotermu v rozmezí relativních parciálních tlaků od 0 až 1. Stejným postupem se dá zjistit i průběh desorpční izotermu. Výpočet velikosti povrchu a distribuce pórů provádí přístroj automaticky podle určitých výpočetních programů [9], [46].

Velikost povrchu je možno stanovit také pomocí **adsorpce z kapalných roztoků**. Také zde se z experimentálních dat stanoví adsorbované množství, potřebné k tomu, aby na povrchu adsorbentu vznikla monomolekulární vrstva. Adsorbáty jsou často organická barviva, jejichž koncentrace v roztoku se zjišťuje kolorimetricky. Je opět nutné znát plochu, kterou zaujímá adsorbovaná molekula na povrchu. Experimentální provedení je velmi snadné, proto se tato metoda používá poměrně často a to hlavně jako metoda srovnávací. Protože však adsorbované molekuly jsou většinou velké, nedostanou se do jemných pórů a naměřený povrch je menší než skutečný [8], [17].

Další metodou ke stanovení velikosti povrchu je *kalorimetrické měření* smáčecích tepel [6], jejichž hodnota je úměrná velikosti povrchu; je ovšem nutné znát velikost smáčecího tepla na jednotku plochy. To značně omezuje použitelnost této metody.

Metoda velmi často používaná ke zjišťování povrchových vlastností sorbentů se nazývá vysokotlaká **rtuťová porozimetrie**. Jejím výsledkem je tzv. distribuční křivka, ukazující celkový objem vtlačené rtuti do pórů sorbentu, tj. objem zaplnění pórů. Metoda je vhodná k měření distribuce mezo- a makropórů, ale již méně mikropórů, protože k vtlačení rtuti do nejužších pórů je zapotřebí velmi vysokého tlaku (více než 400 MPa) [9], [51].

Jodové adsorpční číslo

Tato metoda vyhodnocuje vnitřní povrch uhlíkatých adsorbentů, je jednoduchá, rychlá a ekonomicky výhodná. Principem metody je přidání roztoku jódu o známé koncentraci k určitému množství adsorbentu až do doby dosažení zbytkové koncentrace jódu v roztoku $0,02 \text{ mol/dm}^3$ v rovnovážném stavu. Jodové číslo je pak udáváno jako množství jódu v miligramech, které se adsorbuje na 1 g tuhé fáze. Stanovení lze provádět podle postupu ASTM [52], nebo podle DIN [53]. Jodové číslo nám poskytne informace o měrné schopnosti uhlíkatých sorbentů adsorbovat malé molekuly (jod je malou

molekulou, jejíž průměr je 0,65 nm) a rovněž o jeho mikropórovité struktuře (póry menší než 2 nm). Výsledky měření specifického povrchu dosahované klasickými metodami (adsorpce N_2) a pomocí adsorpce jódu jsou u uhlíkatých adsorbentů velmi podobné.

Jako příklad vyhodnocování vlastností adsorbentů možno uvést práce [50], [54], [55], které se podrobně zabývaly vyhodnocením adsorpčních schopností granulovaných aktivních uhlí (GAC), používaných pro čištění odpadních vod, pomocí jodového čísla. Jodové číslo je jedním z několika zkušebních metod pro vyhodnocení adsorbentů a také pro nákupní zpřesnění granulovaného aktivního uhlí (GAC). Bohužel až dosud test vyžadoval zvláštní laboratorní vybavení, přípravu mnoha reakcí, a dlouhou dobu analýzy. Zmíněné práce podávají informace o velmi rychlé a přesné metodě, která může být provedena v minimálně vybavené laboratoři. Jsou zde uvedena jodová čísla vybraných adsorbentů jako např. aktivní uhlí připravená z lignitu mají jodová adsorpční čísla přibližně 600, z dřevěného uhlí 800, z černého uhlí 1000 – 1100, z hnědého uhlí 800 – 900, z ořechů 1000, z kokosových ořechů 1200 $mg \cdot g^{-1}$. Z těchto hodnot můžeme tedy předpokládat různé možnosti jejich využití. Například uhlí z kokosových skořápek má vysoké jodové číslo, to znamená, že obsahuje velké množství mikropórů, a proto nebude úplně vhodné k čištění vod od organických sloučenin, jejichž molekuly jsou většinou větší než tyto póry, ale může být využito například pro odstranění neionogenních tenzidů [56] z vod.

V práci [57] byly studovány vlastnosti adsorbentů připravených z některých zemědělských odpadů, jako jsou mandlové skořápky, meruňkové pecky, skořápky lískových a vlašských ořechů. Granulovaná aktivní uhlí byla hodnocena fyzikálními (vnitřní tření, hustota), chemickými (elementární složení, % hmotnostních ztrát), povrchovými (plocha povrchu) a adsorpčními vlastnostmi (jodové číslo, adsorpce fenolu a methylenovou modří). Bylo konstatováno, že důležitými parametry ovlivňujícími výsledné sorpční vlastnosti uhlíkatých materiálů jsou teplota a doba pyrolýzy. Na adsorpční schopnost má vliv rovněž chemická aktivace $ZnCl_2$. Naměřená data byla vyhodnocována podle různých výpočtových modelů, zejména: Langmuirovou a Freundlichovou adsorpční izotermou. Skořápky lískových ořechů se jeví jako vhodný materiál pro výrobu aktivního uhlí.

3.7 Možnosti průmyslového využití adsorbentů

Jednotlivé druhy adsorpčních uhlíkatých materiálů mají většinou odlišné možnosti použití. Mezi hlavní oblasti použití adsorbentů patří odstraňování různých plynných škodlivin ze spalin a jiných odpadních plynů a čištění odpadních vod.

3.7.1 Využití adsorbentů k odstranění škodlivých látek z plynů

Záchyt škodlivých složek spalin na aktivním koksu

V chemickém průmyslu a v energetice dochází často vlivem vysokých teplot ke spalování nebo zplynění některých typů anorganických látek, případně jejich aerosolů. Jedná se převážně o emise kyanidů, čpavku, sirovodíku, chlóru dioxinů, furanů a těžkých kovů jako např. Hg, Cd, Pb, Zn, As. Tyto látky se zachycují na klasickém práškovém nebo kusovém aktivním koksu vyrobeném z hnědého uhlí (fa Rheinbraun, Kolín nad Rýnem) a určeném k jednorázovému použití [2].

Největší oblastí použití jsou v tomto případě spalovny nebezpečných odpadů, kde se adsorbent používá při čištění spalin jako speciální dočišťovací proces (za elektrofiltrem, určeným pro zachycení těžkých kovů a mokrou vypírkou, sloužící k zachycení kyselých plynů a zbytků těžkých kovů). Aktivní koks v tomto případě odstraňuje stopové příměsi škodlivin, zejména polychlorované dibenzo-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF).

Odstranění zapáchajících a škodlivých látek z ovzduší

Prostá výměna vzduchu je neekologická a často energeticky značně náročná, zvláště když je nutno obměňovat teplý nebo naopak vychlazený vzduch. Nejrozšířenějším a rovněž nejefektivnějším způsobem odstranění pachových příměsí vzduchu je adsorpce na adsorbentech. K odstranění nepříjemně páchnoucích látek ze vzduchu především ve výrobních prostorách, veřejných místnostech, chladiřenských skladech potravinářského průmyslu aj. se používají kromě impregnovaných (síranem měďnatým, síranem zinečnatým pro lepší pohlcování amoniaku a H_2S) a neimpregnovaných adsorbentů i aktivovaná uhlíkatá vlákna nebo tkaniny.

Filtry s adsorbenty se velmi často používají v klimatizačních zařízeních, odstraňují ze vzduchu zapáchající a zdraví škodlivé látky. Větší množství zapáchajících nebo zdraví škodlivých látek se odstraňuje na regenerativním adsorbentu. Regenerace se provádí

zahřátím na vysokou teplotu, při které dojde k desorpci zachycených zápachajících a zdraví škodlivých látek, které se následně likvidují katalytickým nebo termickým spálením [9].

Uhlíkatá molekulová síta

Molekulová síta, která se vyrábějí další úpravou adsorbentů, se používají na dělení plyných směsí pomocí tzv. krátkých adsorpčně - desorpčních cyklů (PSA zařízení). Touto separační metodou, ve které adsorpce a desorpce složek dělené směsi na adsorbentu probíhá za rozdílných tlaků, lze například dělit vzduch za normální teploty na kyslík a dusík, bioplyn na CO_2 a CH_4 , získávat čistý vodík z různých hydrogenačních odplynů, helium ze zemního plynu, CO_2 ze spalin a podobně.

Podstatou daného způsobu dělení je střídání tlaku během adsorpčně - regeneračního cyklu. Adsorpce se provádí za vyšších tlaků, které mohou dosahovat až několik desítek bar. Po nasycení adsorbentu a průniku adsorbujících se složek plyné směsi se adsorpce přeruší a sníží se tlak plynu v adsorbéru. Při tom dojde k desorpci adsorbovaných složek plyné směsi. Po propláchnutí adsorbéru inertním plynem nebo nejméně adsorbovatelnou složkou dělené plyné směsi se adsorbér znovu natlakuje na provozní tlak a může se opět použít k dělení plyné směsi.

Nejběžnější oblasti použití uhlíkatých molekulových sít jsou:

- získávání N_2 ze vzduchu
- získávání vzduchu obohaceného kyslíkem
- výroba vodíku z koksárenského plynu a podobných plynů bohatých na vodík
- oddělování etylénu z etanu a oddělování n-butanu z isobutanu
- dělení bioplynu
- získávání čistého helia ze zemního plynu
- získávání CO_2 ze spalin.

Jako adsorbent se kromě uhlíkatých molekulových sít dají použít i zeolitická molekulová síta, případně jiné adsorbenty neuhlíkaté povahy (silikagel). Uhlíkaté adsorbenty mají však tu výhodu, že nejsou citlivé na vodní páru a CO_2 .

Dělení vzduchu

Tato zařízení pracují většinou pouze se dvěma adsorbéry. Jako dělicí náplň se používají uhlíkatá molekulová síta, na kterých se kyslík adsorbuje mnohem rychleji, než dusík. V produkční fázi se proto může získat téměř čistý dusík. Během regenerace adsorbentu se získá plyn obohacený kyslíkem na 40 - 60 % obj.

Někdy se používají zeolitické adsorbenty, na kterých se ovšem dusík adsorbuje více než kyslík. Rychlost sorpce obou plynů je v tomto případě zhruba stejná. V produkční fázi se zde proto může získat čistý kyslík, při regeneraci adsorbentu se pak získá plyn s velmi vysokým obsahem dusíku.

Velice výhodné je použití daných jednotek v případech, kdy není požadována vysoká čistota získávaných plynů (výroba ochranných atmosfér pro skladování potravin, výroba vzduchu obohaceného kyslíkem, apod.).

Doba životnosti použitého adsorbentu závisí především na jeho mechanických vlastnostech, protože adsorbent je neustále zatěžován tlakovými rázy. Do určité míry závisí životnost adsorbentu také na čistotě děleného vzduchu.

Získávání čistého vodíku

Vodík se získává z nejrůznějších plyných směsí, jako jsou např. koksárenský plyn, svítíplyn, různé hydrogenační odpyny, odpyny z výroby amoniaku atd. Vodík se na uhlíkatých adsorbentech adsorbuje mnohem méně, než většina ostatních plynů, proto jeho oddělení z běžných plyných směsí nečiní potíže. Adsorpční kapacita adsorbentů pro všechny zachycované složky roste silně s tlakem, proto je vhodné provádět dělení při vysokých tlacích plynů (PSA). Komprese plynu na vysoký tlak představuje energeticky a ekonomicky velice náročnou operaci, proto se v praxi používají tlaky do 3 MPa. K dělení se používá větší počet adsorbérů, které umožňují lepší využití tlaku dělené směsi a snižují ztráty plynu. Adsorpce nečistot probíhá na zeolitech nebo na uhlíkatých molekulových sítích.

V České republice jsou v provozu tři zařízení vyrábějící čistý vodík ze svítíplynu (SETUZA Ústí nad Labem, CHEZA Litvínov, Kovohutě Rokycany). Všechna byla postavena na základě licence firmy Bergbau-Forschung GmbH.

Získávání čistého CO₂

V průmyslu jsou potřebná velká množství CO₂ k zlepšování kvality oceli získané konvertorovým postupem. Tento CO₂ se dá získat oddělením ze spalin postupem PSA. K danému účelu bylo postaveno v Japonsku velké provozní zařízení. V adsorpční periodě proudí adsorbérem spaliny při tlaku nepatrně vyšším, než je tlak atmosférický. Po nasycení adsorbentu CO₂ se provádí jeho evakuace, během které se získá téměř čistý CO₂ [3].

Získávání čistého helia

Provozní zařízení na získávání čistého helia ze směsi s methanem a dusíkem bylo postaveno v roce 1990 v USA firmou Bergbau-Forschung GmbH. Vstupní směs obsahuje cca 6 % obj. He, 30 - 40 % obj. CH₄ a zbytek tvoří N₂. Zařízení pracuje dvojstupňově s provozním tlakem v adsorpčním cyklu 1,4 MPa [3], [9].

3.7.2 Využití adsorbentů ke znovuzískávání rozpouštědel

Jednou z nejstarších a nejrozšířenějších oblastí použití adsorbentů je zpětné získávání rozpouštědel odpařovaných do vzduchu při nejrozličnějších výrobních procesech.

Princip znovuzískávání rozpouštědel spočívá v obohacení rozpouštědla ve vrstvě adsorbentu v adsorbéru. Páry rozpouštědla se zde adsorbují na adsorbentu a vyčištěný vzduch se vypouští do atmosféry. Jako adsorpční materiál se obvykle používají adsorbenty ve tvaru válečků o velmi dobré mechanické pevnosti, neboť musí dlouhodobě odolávat náhlým teplotním změnám. Pro zachyt běžných rozpouštědel (např. cyklohexan) se používají širocepórovité adsorbenty a při velmi nízké koncentraci rozpouštědla je výhodnější použít úzcepórovitý adsorbent.

Zařízení na znovuzískávání rozpouštědel účinně pracují při provozních teplotách v rozmezí 20 - 30 °C, maximálně však 50 °C. Čím nižší je teplota plynu a adsorbentu, tím vyššího stupně nasycení adsorbentu se může dosáhnout a tím účinněji celé zařízení pracuje. Velký vliv na účinnost znovuzískávání jednotlivých rozpouštědel má i vlhkost vzduchu, ze kterého je dané rozpouštědlo odstraňováno. Při vysokém obsahu vodní páry (relativní vlhkosti plynu > 50 %) a nízké koncentraci par rozpouštědla v čištěném vzduchu je adsorpční schopnost adsorbentu vůči rozpouštědlu snížena a naopak se zvýší adsorpční

schopnost vůči vodě [3]. Tento efekt je závislý na bodu varu daného rozpouštědla a zvyšuje se se snižujícím se bodem varu rozpouštědla.

Použité adsorbenty jsou schopny odstraňovat většinu organických rozpouštědel ze vzduchu i při poměrně nízké koncentraci s vysokou účinností. Tato zařízení přispívají nejen ke zlepšení kvality ovzduší v okolí provozních jednotek používajících ve výrobním procesu větší množství rozpouštědel, ale zároveň zvyšují efektivnost výroby a ekonomiku provozu, protože zachycená rozpouštědla je možno vrátit zpět do výrobního procesu. Rovněž se dosahuje vyšší bezpečnosti, jelikož většina rozpouštědel tvoří ve směsi se vzduchem za vyšších koncentrací výbušnou směs; vhodným dimenzováním odsávacího zařízení lze udržovat parovzdušné směsi stále bezpečně hluboko pod dolní mezí výbušnosti. K další úspoře finančních prostředků dochází v důsledku podstatného snížení poplatků za znečišťování ovzduší, které je každý znečišťovatel povinen podle současně platných zákonných předpisů platit [9].

Po vyčerpání adsorpční schopnosti adsorbentu ve vyčištěném vzduchu páry rozpouštědel začnou pronikat do výstupního vzduchu (dochází k nasycení adsorbentu párami zachycovaného rozpouštědla a jejich průniku za adsorbéry) a adsorbent je nutno regenerovat. Regeneraci adsorbentu je možno provádět buď v době, kdy vlastní výrobní zařízení není v provozu, nebo v případě nepřetržitého provozu je nutno postavit zařízení pracující se dvěma adsorbéry a provádět jejich regeneraci střídavě. Regenerace adsorbentu se většinou provádí za použití vodní páry o teplotách 120 – 160 °C po dobu obvykle 30 až 60 minut, pouze v případě vysoce vroucích rozpouštědel jsou nutné vyšší teploty páry. Adsorbent je po vysušení horkým vzduchem a ochlazení na teplotu 40 °C připraven pro další použití [8], [9].

Zařízení na znovuzískávání rozpouštědel pracují většinou s adsorbéry s pevným ložem [9]. Byla realizována i zařízení se sesuvným ložem nebo pohyblivým ložem. Principem všech postupů je zakoncentrování rozpouštědla na povrchu adsorbentu v adsorbéru. Vzduch s rozpouštědlem prochází vrstvou adsorbentu obvykle zdola nahoru, pára při desorpci (regeneraci) opačně.

Tato technologie se uplatňuje v gumárenství (benzín, benzen, toluen), ve výrobě plastů (alkohol, aceton, estery), výrobě filmů (alkohol, aceton, éter), při průmyslové extrakci (benzín, benzol, trichlorethylen, hexan), v čistírnách oděvů (technický benzín,

chlorovaná rozpouštědla), při odmašťování kovů (perchlorethylen, trichlorethylen) a mnoha dalších odvětvích [8], [9].

3.7.3 Využití adsorbentů ve vodárenství

Práškové adsorbenty se používají především na odbarvování a čištění odpadních vod chemického a potravinářského průmyslu. V omezené míře se používají i na čištění pitných a odpadních vod.

Mnohem širší okruh aplikací mají granulované druhy adsorbentů. V oblasti čištění vod se tento druh adsorbentu používá jak k čištění odpadních vod, tak i k odstraňování nežádoucích látek z pitných a užitkových vod [58]. Adsorbent se dá poměrně snadno oddělit od vodní fáze a po nasycení zachycovanými látkami je možno jej reaktivovat a znovu použít.

Adsorbenty vhodné k čištění pitných a odpadních vod by měly mít širokou distribuci pórů, velkou smáčivost povrchu k zajištění dobrého kontaktu s vodní fází.

Aplikace adsorbentů k čištění pitných vod

Adsorbenty vhodné pro tento druh čištění musí mít co nejnížší obsah popelovin a toxických prvků (Cd, Hg, Pb, Zn, aj.). Pro všechny adsorbenty používané k čištění pitných vod je rovněž nezbytný hygienický atest.

K čištění pitných vod se používá práškový adsorbent pro zlepšení kvality surové vody. Granulované nebo kusové adsorbenty se využívají především k filtraci vody, kde s jejich pomocí se odstraní mechanické nečistoty a rozpuštěné organické látky. Filtr s adsorbentem má shodné hydrodynamické vlastnosti jako běžně používané pískové filtry. Regenerace se provádí vodní párou za vysoké teploty nebo se adsorbent odstraní spálením.

Aplikace adsorbentů k čištění odpadních vod

Čištění odpadních vod představuje problém, jehož úspěšné řešení je jednou z nezbytných podmínek k plnému využití vodního bohatství, zlepšení kvality vodních toků a životního prostředí na celém světě. Čistota vypouštěných odpadních vod patří mezi velmi důležité ukazatele a mezi základní problémy v ochraně životního prostředí.

Adsorpční čištění odpadních vod se prosazuje stále více, zejména v případech, kdy biologické čištění není vhodné nebo je nedostačující. Speciální oblastí použití je odstraňování nízkokoncentrovaných, ale nebezpečných kontaminantů. Konkrétní provedení adsorpce může být diskontinuální nebo kontinuální. Většinou však čištění probíhá diskontinuálně, tzn., že ve vhodné nádobě se smíchá čištěná tekutina s adsorbentem v předem vyzkoušeném poměru a po určité době kontaktu obou médií (kterou je nutno opět předem zjistit a která je rovněž specifická pro každý konkrétní účel použití) se adsorbent oddělí od čištěné tekutiny a zlikviduje. K oddělování se používají běžné techniky filtrace nebo odstřeďování [59], [60]. Likvidace nasyceného adsorbentu se ve většině případů provádí jeho spálením. Pouze tam, kde by při spalování mohly vznikat jedovaté látky, se provádí likvidace nasyceného adsorbentu jiným způsobem (např. deponováním na speciálních uložistiích).

Při kontinuální adsorpci probíhá děj v adsorbéru tvořeném obvykle svislou válcovou nádobou plněnou zrněným adsorbentem. Voda protéká shora dolů poměrně nízkou rychlostí. Obvyklý průtok bývá $1,3 - 3,3 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ na m^2 průřezu vrstvy, avšak optimální hodnota se většinou zjišťuje experimentálně [58].

Adsorbenty mají při čištění odpadních vod dvě základní funkce. První z nich je odstraňování organických látek pomocí adsorbentu a po vyčerpání adsorpční schopnosti je možno jej regenerovat a druhou z nich je využití filtračního účinku adsorbentů (odstraňování pevných a suspendovaných látek).

Další možností využití adsorbentů k čištění odpadních vod je použití adsorbentu jako nosiče různých kultur mikroorganismů. Biologické kultury způsobují odbourání zachycených organických látek. Vzniklý aktivovaný kal má vlivem přídavku adsorbentu rovněž lepší strukturu (nevytváří se kal v koloidní podobě, který se velmi špatně odděluje od vyčištěné vody). Odumřelý kal, který se odstraní z biologického stupně čištění, se vlivem přítomnosti adsorbentu daleko snáze odvodňuje, což usnadňuje jeho následnou likvidaci spalováním [61], [62].

Nejčastější použití adsorbentů v oblastech čištění vod [10]:

- fenolčpavkových z koksoven (V souvislosti se stoupajícími nároky na čistotu odpadních vod vzrůstá význam odstranění znečištění odpadní fenolčpavkové vody z koksárenských provozů. Odfenolované a vyvařené čpavkové vody obsahují ještě zbytkové znečištění, není je proto možné vypouštět do veřejných recipientů a

musí být dočišťovány. V tomto případě je možno využít procesu adsorpce na adsorbentech organického původu.)

- ❑ odpadních vod z hutních provozů
- ❑ odpadních vod z textilních závodů
- ❑ odpadních vod z chemických závodů (Široká škála organického a anorganického znečištění. Jedná se většinou o relativně malé objemy s vysokou koncentrací škodlivých látek. Na jejich odstranění se využívají jak práškové, tak zrnité adsorbenty.)
- ❑ odpadních vod z celulózek
- ❑ odpadních vod z potravinářských závodů (v cukrovarech, při rafinaci tuků a olejů, ve vinařském průmyslu, v lihovarnictví, v pivovarech a řadě dalších odvětví zpracování a zušlechťování potravin).
- ❑ odpadních vod ze zemědělské výroby
- ❑ odpadních vod z farmaceutického průmyslu
- ❑ podzemních vod kontaminovaných ropnými látkami nebo chlorovanými uhlovodíky. Adsorbenty jsou pro záchyt ropných látek mimořádně účinné.

Výskyt fenolů ve vodách a jejich odstraňování z těchto vod

Fenoly a jejich deriváty jsou široce rozšířené přírodní látky, které jsou produkovány celou řadou rostlin a živočichů, ale i člověkem [63]. Obecně jsou fenoly ve vodě dobře rozpustné, kromě vysokomolekulárních polyfenolů. Nízkomolekulární fenoly jsou ve vodách nestabilní a snadno tak podléhají biochemické i chemické oxidaci. Vysokomolekulární polyfenoly jsou látky barevné a způsobují žluté až hnědé zabarvení vody. Na rozdíl od fenolů jednoduchých jsou značně chemicky a biochemicky rezistentní. Fenoly vykazují akutní toxicitu pro vodní živočichy. Díky toxicitě, bioakumulativnosti a vysoké stabilitě představují největší riziko pro životní prostředí chlorfenoly. Fenoly jsou látky, které mají i negativní vliv na zdraví člověka. Vysoké koncentrace fenolů mohou ohrozit schopnost krve transportovat kyslík, což způsobuje bolest hlavy, nevolnost, modráni končetin a rtů. Může dojít až k problémům s dechem, kolapsu a smrti. Vysoké opakované expozice mohou způsobit poškození jater, ledvin a centrální nervové soustavy. Fenoly mají mutagenní účinky a mohou způsobovat i nepravidelný tep (srdeční arytmií).

Přírodní fenoly ale nejsou produkovány ve významném množství. Významnější problém představují nadměrná množství fenolů a jejich derivátů, která mohou do životního prostředí unikat v rámci lidské činnosti. Mezi antropogenní zdroje emisí patří:

- úniky při výrobě fenolů;
- úniky z chemického průmyslu při užívání (desinfekce vodních potrubních systémů) a aplikaci fenolů do produktů (např. fenolové pryskyřice a umělá vlákna);
- kontaminace vody z nátěrů obsahujících fenoly a jejich deriváty;
- spalovací procesy; jedná se například o spalovací motory, cigaretový kouř, otevřená ohniště;
- úniky chlorfenolů do ovzduší během spalování látek obsahujících chlor;
- fenoly mohou být do životního prostředí také vyluhovány ze špatně zajištěných skládek odpadů;
- vznik chlorfenolů v rámci chlorace vod s obsahem fenolů.

V poslední době došlo k útlumu odvětví zabývajících se tepelným zpracováním uhlí a rovněž došlo ke zlepšení v oblastech týkajících se čištění fenolových odpadních vod v těchto provozech, což způsobilo, že se fenolům ve vodách přírodních i pitných přestala věnovat systematická pozornost. V povrchových vodách se tedy běžně nestanovují, s výjimkou stanovení pentachlorfenolu, který je velmi toxický [64].

V pitných vodách se v ČR pohybuje koncentrace fenolů těkajících s vodní párou cca od $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. V odpadních vodách z provozu tepelného zpracování uhlí, jako jsou plynárny a koksovny, se vyskytují fenoly jednosytné i vícesytné, v koncentracích až jednotek $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. V koksárenských vodách se vyskytují fenoly převážně jednosytné, kdežto v odpadních vodách z tlakových plynáren je zastoupení vícesytných fenolů podstatně větší. Protože v těchto odpadních vodách převládá z organického znečištění zastoupení fenolů, jde tedy o fenolové odpadní vody.

K čištění odpadních vod obsahujících fenoly se využívají metody [64]:

- Extrakční – metody založené na rozdílné rozpustnosti fenolů mezi vodou a různými organickými rozpouštědly (např. benzol, butylacetát).
- Destilační – metody založené na těkavosti par vody a jednomocných fenolů.
- Adsorpční – založené na adsorpci fenolů na adsorbentech. Adsorbenty mohou být regenerovány buď přehřátou vodní párou, nebo extrakcí organickým

rozpouštědlem, případně není uplatňován proces regenerace a adsorbent je spálen ve vhodném zařízení.

- Biologické – nejvíce rozšířené metody likvidace fenolů. Odbourávání fenolů probíhá za přítomnosti mikroorganismů v prostředí, které umožňuje život a rozvoj mikroorganismů.

3.7.4 Využití adsorbentů k dekontaminaci půdy a podzemní vody

V posledních letech se používají adsorbenty při čištění půdy kontaminované kapalnými organickými látkami, zvláště ropnými produkty. Odsáváním vzduchu z půdy jsou organické látky vynášeny ven a mohou být zachyceny na adsorbentu. Podle koncentrace organických látek v odsávaném vzduchu se používají buď adsorbéry v neregenerativním uspořádání s náplní levného zrněného adsorbentu, který je následně spálen ve vhodném zařízení, nebo v regenerativním uspořádání s možností zpětného získávání zachycených organických látek [61].

Z vytěžených a zpracovaných literárních odkazů můžeme shrnout následující skutečnosti:

Pro přípravu adsorbentů je důležitý výběr suroviny, jeho vhodné tepelné zpracování a rovněž aktivace, která adsorbentu uděluje konečné vlastnosti, zejména modifikovaný pórovitý systém. Stále více je využíván proces řízené pyrolýzy uvedených materiálů s následnou fyzikální nebo chemickou aktivací.

Ve světě existuje řada způsobů výroby adsorbentů, které se liší vstupními surovinami, technologií nebo použitým aktivátem. Rovněž roste poptávka po levných adsorpčních materiálech, které umožňují odstraňovat škodlivé látky z vodního i plynného prostředí. Průmyslovému rozvoji ve využívání adsorbentů pro zachycování škodlivin brání poměrně značná provozní a investiční náročnost, což platí zvláště v případech, kdy nasycený adsorbent není možno regenerovat, nebo zachycenou látku po regeneraci ekonomicky využít. Odlišnost vlastností těchto adsorbentů spočívá v méně rozvinutém pórovitém systému a ve zvýšeném obsahu minerálních látek, jejichž přítomnost nemusí být pouze nevýhodou. Významné je použití adsorbentů při zachycování škodlivých složek včetně těžkých kovů ze spalín ve spalovacích odpadech.

Dosavadní teoretické výsledky nasvědčují skutečnosti, že v principu lze využít různé druhy odpadní biomasy s nízkým obsahem popela k přípravě levných adsorbentů, tzv. „na jedno použití“ s využitím jednoduché technologie výroby, a docílit tak významného snížení nákladů na výrobu adsorbentu. Charakteristickým rysem použití levného adsorbentu je jeho neregenerativní použití (tzn., že po vyčerpání jeho adsorpční schopnosti je spálen ve spalovacím zařízení).

Po zavedení nových ekologických zákonů v oblasti ochrany životního prostředí v ČR se dá tedy ze strany průmyslových podniků a firem očekávat zvýšení zájmu o aplikaci vhodných adsorbentů pro dané čisticí a dělicí metody z důvodu dodržení zákonně stanovených limitních koncentrací všech škodlivin.

4 TEORETICKÝ ROZBOR PROCESU KARBONIZACE ODPADŮ

4.1 Obecná charakteristika karbonizačního procesu

Karbonizace patří spolu se spalováním a zplyňováním do skupiny tzv. termických procesů. Na rozdíl od spalování a zplyňování je však založena na termickém rozkladu organických materiálů za nepřístupu oxidačních médií (vzduch, oxid uhličitý, vodní pára). V technické praxi bývá tento proces dělen na tři kategorie podle používaných teplot, a to na nízkoteplotní (reakční teploty do 500 °C), středněteplotní (500 °C až 800 °C) a vysokoteplotní (nad 800 °C) [65]. Uskutečnění tohoto procesu je možné v externě ohřívané retortě, koksové komoře, nebo rotační peci.

Při karbonizačním procesu vznikají zpravidla čtyři hlavní produkty. Jedná se o tuhý zbytek - karbonizát (který pak může být dále zpracován na sorbent), plyný produkt - pyrolýzní plyn, jehož objem vztažený na hmotnostní jednotku zpracovávané látky je na rozdíl od spalování výrazně menší, organický kapalný produkt, který v literatuře bývá označován jako karbonizační olej [2], a karbonizační vodu, jejíž větší část obvykle pochází z vlhkosti obsažené ve výchozím materiálu. Důležitými parametry ovlivňujícími výsledný karbonizát jsou fyzikální, fyzikálně-mechanické, mechanické a chemické vlastnosti výchozího materiálu a procesní podmínky (teplota pyrolýzy, tlak, rychlost ohřevu, doba pyrolýzy a další).

Při rozkladných teplotách klesá stabilita vysokomolekulárních látek, což vede k jejich štěpení spojenému s uvolňováním látek nízkomolekulárních [66]. V první fázi za teplot do 200 °C probíhá sušení materiálu a odštěpení vody za vzniku vodní páry, pro které je typická velká spotřeba tepla, neboť probíhající reakce jsou silně endotermické. V rozmezí teplot 200 °C až 500 °C následuje oblast procesů v literatuře označovaných jako „suchá destilace“. Vysokomolekulární látky jsou štěpeny především na kapalně a plyně organické produkty a tuhý pyrolýzní zbytek s vysokým obsahem uhlíku. V dalším stupni rozkladu v rozmezí teplot 500 - 1100 °C jsou primární produkty dále štěpeny především na H_2 , CH_4 , CO a CO_2 [2], [43].

4.2 Vliv dílčích parametrů na průběh karbonizace

Kvalita vznikajících produktů a tepelná účinnost bude záviset především na kvalitě vstupujících odpadů a podmínkách procesu.

Vliv vlhkosti

Z energetického hlediska je voda v organických odpadech nežádoucí složkou. Na druhou stranu vlhkost odpadu mírní prášení. Voda v odpadu vyžaduje ke svému odpaření značnou tepelnou energii a spotřeba tepla je tedy vyšší, čím je odpad vlhčí.

Vliv vody na míchání vstupní suroviny je nepříznivý, protože s obsahem vody se zhoršuje mísitelnost organického odpadu a špatné promísení má nepříznivý vliv na homogenizaci a tím také na jakost karbonizátu.

Vliv zrnitosti

Výsledné vlastnosti karbonizátu rovněž závisí na velikosti částic prekursoru. Vhodná zrnitost se dosahuje mletím v mlýnech různých typů. Čím jemněji je odpad umlet, tím je sypná hustota za stejných podmínek menší. Mletí na příliš hrubé materiály může vést k nesterjnoměrné jakosti karbonizátu.

Organický materiál s větší velikostí částic se vyznačuje po karbonizaci menší velikostí povrchu a menším objemem mikropórů. Optimálně se jeví použití menších částic prekursoru v intervalu 0,5 - 12 mm [17].

Vliv konečné teploty na produkty karbonizace

Teplota při karbonizaci má hlavní vliv na výtěžek i složení chemických produktů. Proto jsou také hlavní způsoby karbonizace (nízkoteplotní, vysokoteplotní) charakterizovány teplotou.

Nižší teploty vedou k vyššímu výnosu dehtu a karbonizačního pevného zbytku. Za vyšších teplot přednostně vzniká pyrolyzní plyn. Optimální teplota pro maximální potlačení produkce karbonizátu a tedy i pro maximální výtěžek dehtu je posunuta k nižším hodnotám, a to v rozmezí teplot 500 °C - 600 °C.

Vliv rychlosti ohřevu při karbonizaci

Výtěžek karbonizátu se stoupající rychlostí ohřevu se u organických materiálů snižuje. Vysoká rychlost ohřevu (260 °C/min) výrazně zvětšuje střední rozměr pyrolyzovaného zrna oproti nízkým rychlostem ohřevu (0,5 a 3 °C/min) [2].

Při výrobě dřevného uhlí, určeného pro výrobu sorbentů, je především žádoucí dostatečně rychlý průběh pyrolýzy, aby se zkrátila doba styku vzniklého dřevného uhlí s atmosférou zplodin rozkladu. Rychlost průběhu pyrolýzy je do značné míry ovlivňována vlhkostí dřevného odpadu. Důležité je rovněž rovnoměrné vytopení retorty a teplota karbonizace, která by neměla být příliš vysoká.

4.3 Karbonizace biomasy

Biomasa je zpravidla tvořena třemi základními složkami, a to celulózu, hemicelulózu a ligninem. V sušině bývá obvykle 40 - 60 % hm. celulózy, 20 - 40 % hm. hemicelulózy a 15 - 25 % hm. ligninu [67].

Při karbonizaci dřevného odpadu dochází nejprve za teplot přibližně do 170 °C k vysoušení zpracovávané suroviny. Při dalším zahřívání nad tuto teplotu začíná částečná degradace dřevného odpadu s uvolňováním oxidu uhelnatého a uhlíčitého a kyseliny octové. V oblasti přibližně 270 °C začíná exotermní rozklad, při němž vzniká větší množství dehtů, methanolu aj. Karbonizační proces se ukončí vyžeháním při teplotě 400 až 600 °C, během něhož se zvýší obsah uhlíku v karbonizovaném produktu na obvyklou hodnotu asi 80 % [43].

Shrnutí dílčích karbonizačních procesů v závislosti na teplotě uvádí tabulka 3.

Při karbonizačním štěpení vznikají, jak již bylo zmíněno, nejprve molekuly o dlouhých řetězcích, které se během různých mezistupňů dále rozkládají na jednodušší molekuly. Posledním stupněm je methan, který zůstává jako nejstabilnější organická sloučenina, dokud není dosažena teplota 1100 °C, kdy je i tento uhlovodík rozložen na elementární vodík a uhlík.

Odplynění komponent s obsahem celulózy, jako papír, lepenka, kuchyňský, zahradní nebo dřevný odpad, je určováno rozkladnými procesy celulózy a děje se podle následující brutto-rovnice:

**Tabulka 3 Karbonizace organických materiálů v závislosti na teplotě**

Teplotní rozsah [°C]	chemické reakce
100 – 200	Termické sušení, odštěpení vody (fyzikální)
250	Dezoxidace, odsíření, odštěpení chemicky vázané vody a oxidu uhličitého, de-polymerizace, počátek oddělování sirovodíku
340	Rozklad alifatických spojení, počátek oddělování metanu a jiných alifátů
380	Karbonizační fáze (obohacení karbonizačních látek o uhlík)
400	Rozklad uhlovodíků a C-N spojení
400 – 600	Přeměna bitumenů na karbonizační oleje popř. karbonizační dehet
600	Krakování bitumenů na tepelně stabilní látky (plynné uhlovodíky, látky o krátkých řetězcích), vznik aromátů (benzol-derivátů)
600 - 800	Dimerizace olefinu, ethylenu na butylen Dehydratace butadienu Dien- reakce s ethylenem na cyklohexan, tepelná aromatizace na benzol a aromáty o vyšším bodu varu

Karbonizace představuje velmi perspektivní technologii, která umožňuje přetvářet některé druhy odpadů na kvalitní paliva nebo na cenné chemické suroviny. Předpokladem úspěšné aplikace pyrolýzy je však vhodný výběr zpracovávaných materiálů a nastavení optimálních podmínek procesu [68]. Obojí tedy musí být podloženo následně provedenými testy v laboratorním měřítku.

5 TEORIE ADSORPCE

5.1 Adsorpce

Adsorpce je jev [46], [51], při kterém dochází k hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil. Podle povahy sil, kterými jsou poutány adsorbované částice na povrchu adsorbentu, se adsorpce dělí na *fyzikální adsorpci* (adsorpční vazba vzniká na základě Van der Waalsových přitažlivých sil a je poměrně slabá) a *chemisorpci* (adsorpční vazba je pevnější než u fyzikální adsorpce, neboť se svou povahou podobá vazbě chemické).

Fyzikální adsorpční rovnováha je dosažena velmi rychle, je vratná, adsorbát může být odstranitelný bez změny napouštěcího tlaku. Fyzikální adsorpce je obvykle důležitá pouze pro plyny pod jejich kritickou teplotou, tj. pro jejich páry. Adsorpční tepla zpravidla nepřesahují hodnoty $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

K chemisorpci může docházet rychle nebo pomalu a nad nebo pod kritickou teplotou adsorbátu. Adsorpční tepla dosahují až $627 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Při nižších teplotách je proces chemisorpce pomalejší, takže se prakticky uplatňuje pouze fyzikální adsorpce, zatímco při vyšších teplotách je fyzikální adsorpce malá (nízká adsorpční síla), a proto se uplatňuje pouze chemisorpce [69]. Přesná hranice pro konkrétní rozlišení fyzikální adsorpce a chemisorpce však neexistuje a v mnoha případech může docházet k vazbě molekul adsorbujících se látek současně oběma způsoby. Adsorpce par organických rozpouštědel na aktivním uhlí je typickým příkladem fyzikální adsorpce. K adsorpci dochází na povrchu pórovitého systému adsorbentu, přičemž velký vliv na sílu vazby mezi adsorbentem a adsorbující se látkou má právě velikost pórů [9].

Při adsorpci se po určité době ustaví **rovnovážný stav** charakterizovaný (při dané teplotě) parciálním tlakem adsorbujícího se plynu a jeho množstvím adsorbovaným na pevné fázi. Kvalitativně je přitom zřejmé, že s rostoucím tlakem plynu roste i jeho množství zachycené na povrchu adsorbentu. Závislost adsorbovaného množství n na parciálním tlaku p adsorbujícího se plynu při konstantní teplotě se nazývá **adsorpční izoterma** [51], [70]. Hodnota adsorbovaného množství n se vztahuje na hmotnostní

jednotku adsorbentu a vyjadřuje se pomocí látkového množství ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), hmotnosti ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nebo přímo objemu daného plynu ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$).

Pokud je adsorpční izoterma proměřována za teplot pod hodnotou kritické teploty adsorbovaného plynu (což je ve většině případů), pak se namísto parciálního tlaku p do příslušného grafu vynášejí hodnoty tzv. relativního tlaku p/p_0 (tj. tenzi par nad kapalným adsorbátem za dané teploty). Hodnoty relativního tlaku pro libovolné plyny za podkritických teplot se pohybují v intervalu $0 - 1$, což umožňuje okamžité porovnání adsorpčních izoterem různých adsorbátů na dané pevné látce.

Při posuzování povrchových vlastností pevných látek je vhodné rozlišovat mezi **vnitřním** a **vnějším** povrchem. Vnější povrchem se rozumí rozhraní mezi zrnem adsorbentu od jeho okolí, vnitřním pak povrch uvnitř těchto zrn. Obecněji lze říci, že u pórovitých materiálů se za vnější povrch považují všechny nerovnosti a praskliny na povrchu zrna, které jsou širší než hlubší. Vnitřní povrch pak zahrnuje plochu stěn všech puklin, dutin a pórů, které jsou hlubší než širší. Vysoká adsorpční schopnost adsorbentu je způsobena velkým množstvím pórů různých velikostí obsažených ve struktuře adsorbentu.

Důležitou veličinou charakterizující makropórovité, nepórovité a práškové materiály je měrný povrch, tj. velikost povrchu připadající na 1 g látky [71]. Měrný povrch nepórovité látky zahrnuje pouze vnější povrch, zatímco měrný povrch pórovité látky zahrnuje jak vnější tak vnitřní povrch.

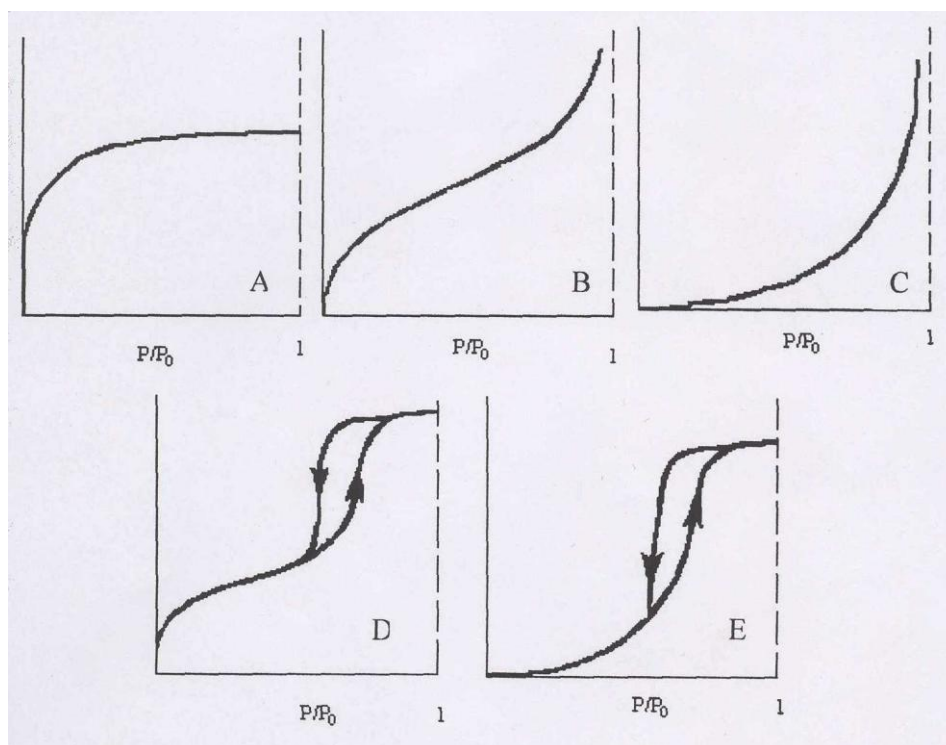
Dosud není vypracována univerzální metoda, která by přesně vyjadřovala plochu měrného povrchu. To je způsobeno velmi komplikovanou skladbou kapilárního systému hmoty, tvořené prvky o různých rozměrech a tvaru. Nejvíce propracované a teoreticky odůvodněné jsou metody sorpce plynů a par.

5.2 Adsorpční izotermy

Adsorpční izoterma je nejběžnější základní charakteristikou rovnovážného stavu v adsorpčním systému, z které lze získat řadu informací o adsorpčním procesu, adsorbátu i adsorbentu. Umožňuje např. zjistit velikost adsorbujícího povrchu, objem pórů, distribuci velikostí pórů podle jejich poloměru, hodnotu adsorpčního tepla aj.

V literaturách [17], [72] je popsáno mnoho adsorpčních izoterem proměřených na nejrozličnějších materiálech. Prakticky však lze každou z nich podle tvaru přiřadit k jednomu

z pěti základních typů izoterem, jak byly rozděleny Brunauerem [73]. Tvary všech pěti typů izoterem podle Brunauerovy klasifikace jsou znázorněny na obr. 7.



Obr. 7 Rozdělení adsorpčních izoterem do pěti základních typů (podle Brunauera): A-izoterma typu I, B-izoterma typu II, C-izoterma typu III, D-izoterma typu IV, E-izoterma typu V

Brunauer a kol. [74], se při zařazování izoterem opírali o rozsáhlou literaturu. Každý z pěti modelů izoterem znázorněných na obr. 7 odráží určitou strukturu adsorbentu a podmínky, za kterých došlo k adsorpci.

Izotermy typu I odpovídají adsorbentům, jejichž velikost pórů nepřevyšuje několik molekulárních průměrů adsorbátu. Tyto adsorbenty mají odkryté mikropóry a limitní adsorpce neznámá vytvoření monovrstvy, ale zaplnění objemu mikropórů [75].

Izotermy typu II jsou charakteristické pro adsorpci na nepórovitých tuhých látkách nebo na látkách s průměry pórů většími než mikropóry. Inflexní bod izotermy se obvykle vyskytuje blízko ukončení první adsorbované monovrstvy. Druhé a vyšší vrstvy se zaplňují postupně a jsou dokončeny až tehdy, když se jejich počet blíží nekonečnu.

Izotermy typu III jsou poměrně vzácné – příkladem je adsorpce dusíku na ledu [75]. Jsou charakterizovány energií adsorpce, která je menší než energie zkapalňování adsorbentu. Další adsorpce je usnadněná, protože vzájemné působení adsorbátu

s adsorbovanou vrstvou je větší než vzájemné působení s povrchem zaplněného adsorbentu.

Izotermy typu IV se vyskytují na pórovitém adsorbentu a mají póry o poloměru řádově 1,5-100 nm. Tyto izotermy se vyskytují velmi často. Stoupá-li počáteční část izotermy velmi ostře, může se jednat o adsorbent obsahující současně mezopóry a mikropóry. Inflexní bod izotermy se většinou, podobně jako u izotermy typu II, vyskytuje velmi blízko ukončení první monovrstvy.

Izotermy typu V vyplývají z malého vzájemného působení adsorbent – adsorbát, což dává určitou podobnost s izotermou typu III. Avšak izotermy typu V jsou rovněž spojovány s póry ve stejném rozmezí jako izotermy typu IV.

Izotermy typu IV a V, jak je zřejmé i z obrázku, vykazují tzv. **hysterézní smyčku** [5],[75], tedy jev, kdy se neshoduje tvar adsorpční izotermy získaný při postupném zvyšování relativního tlaku p/p_0 (tj. při adsorpci) s tvarem izotermy naměřeným za postupného snižování relativního tlaku (při desorpci). Nižší větev hysterezní smyčky přitom odpovídá průběhu obdrženému při adsorpci, vyšší pak při desorpci.

5.3 Vyjadřování adsorpčních rovnovah

Pro adsorpční procesy jsou nejdůležitější rovnice Freundlichova, Langmuirova a zvláště rovnice Brunauerova, Emmetova, Tellerova (BET) a dále rovnice Dubininova. Popis adsorpčních rovnovah v konkrétních adsorpčních systémech pomocí níže zmíněných rovnic má však poloempirický charakter, neboť hodnoty konstant v rovnicích lze zatím zjišťovat pouze na základě experimentů provedených pro každý systém zvlášť. Úplný teoretický výpočet adsorpční izotermy byl zatím proveden jen přibližně a to pouze pro nejjednodušší systémy [46], [51].

Freundlichova empirická izoterma má tvar [8]:

$$a = k_F \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.1)$$

kde a je množství adsorbované látky, mmol/g

p je parciální tlak adsorbujícího se plynu, Pa

p_0 je tlak sytých par nad adsorbátem za dané teploty, Pa

k_F Freundlichova konstanta závislá na teplotě, specifické ploše povrchu adsorbentu aj., mmol/g

n konstanta závislá na teplotě, 1

Rovnice adsorpční rovnováhy (5.1) platí za předpokladu, že adsorpční teplo klesá exponenciálně se stupněm nasycení adsorbentu.

Langmuirova adsorpční izoterma má tvar [8]:

$$a = a_m \cdot \frac{k_L \cdot p / p_0}{1 + k_L \cdot p / p_0} \quad (5.2)$$

kde a je hmotnost (resp. látkové množství) adsorbátu na povrchu adsorbentu, mmol/g

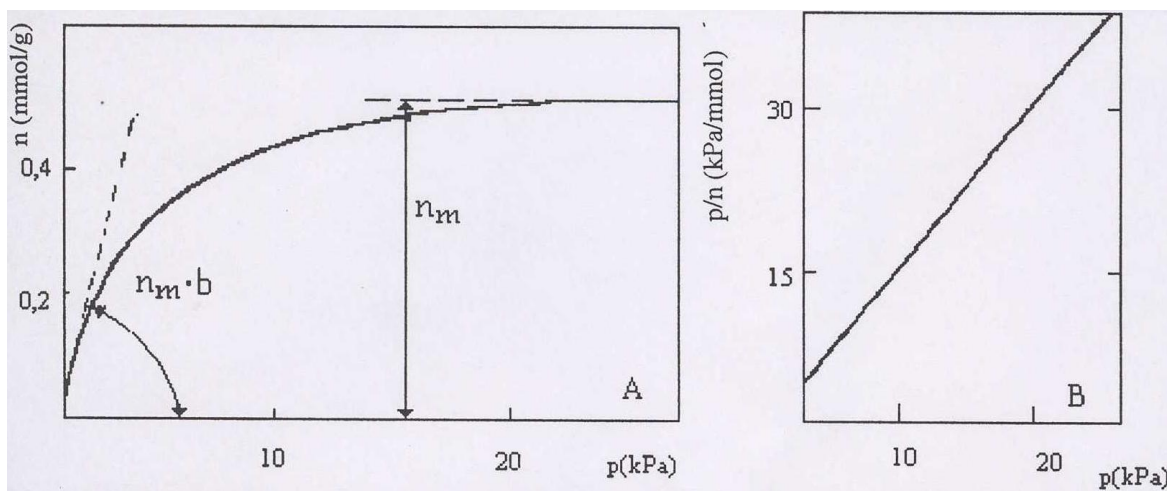
a_m je rovnovážný relativní hmotnostní (resp. relativní molový) zlomek adsorbátu na adsorbentu při pokrytí jeho celého povrchu monovrstvou částic adsorbátu, mmol/g

k_L je konstanta, 1

p je parciální tlak adsorbujícího se plynu, Pa

p_0 je tlak sytých par nad adsorbátem za dané teploty, Pa

Rovnice adsorpční rovnováhy (5.2) předpokládá homogenní povrch adsorbentu, ideální stav okolní plynné fáze a tvorbu lokalizované monovrstvy částic adsorbátu bez jejich vzájemné interakce. Typický průběh Langmuirovy izotermy a její zobrazení v lineárním tvaru je znázorněno na obr. 8.



Obr. 8 Langmuirova izoterma a její znázornění v lineárním tvaru [73]

BET adsorpční izoterma

Rovnici adsorpční izotermy BET (Brunauer, Emmett, Teller) lze zapsat [73]:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{p/p_0}{(1 - p/p_0)} \cdot \frac{b}{1 + (b-1) \cdot p/p_0} \quad (5.3)$$

kde a je hmotnost (resp. látkové množství) adsorbátu na povrchu adsorbentu, mmol/g

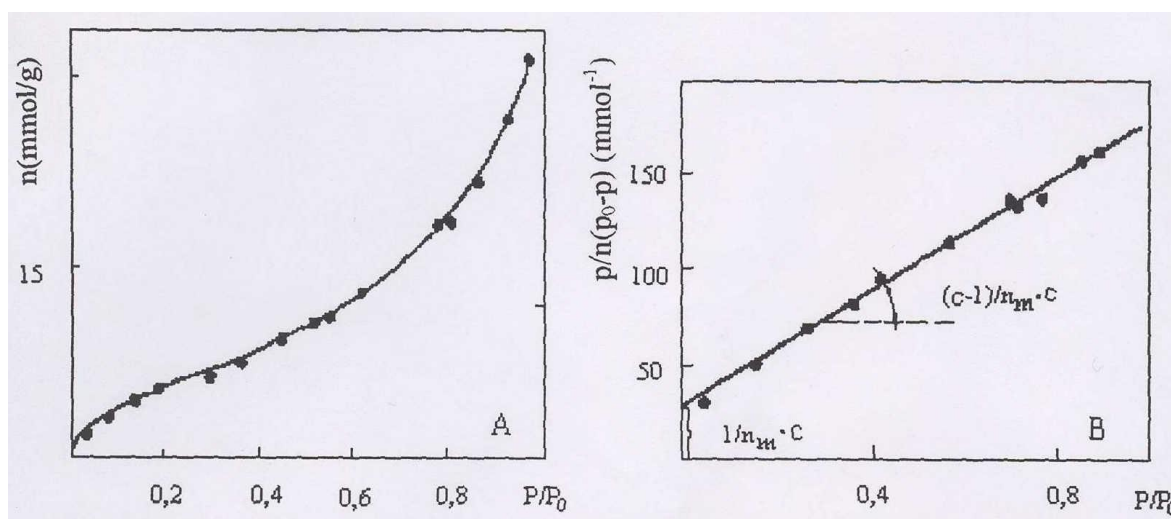
a_m je rovnovážný relativní hmotnostní (resp. relativní molový) zlomek adsorbátu na adsorbentu při pokrytí jeho celého povrchu monovrstvou částic adsorbátu, mmol/g

b je konstanta související s adsorpčním teplem, 1

p je parciální tlak adsorbujícího se plynu, Pa

p_0 je tlak sytých par nad adsorbátem za dané teploty, Pa

Typický průběh této izotermy je znázorněn na obr. 9.



Obr. 9 BET izoterma a její znázornění v lineárním tvaru [73]

Klasický předpoklad lokalizované jednovrstvé adsorpce nahrazují autoři představou tvorby lokalizovaného adsorbátu ve více adsorpčních vrstvách. Přitom předpokládají, že vlivem adsorbentu může být alespoň na části povrchu už vytvořené monovrstvy částic adsorbátu silnější pole interakčních van der Walsových sil, než při stejné teplotě mezi částicemi volně se pohybující okolní tekuté fáze. V důsledku toho se mohou vytvořit nad

první vrstvou ještě další vrstvy částic adsorbátu. Druhá, resp. následující vrstva může dokonce vznikat ještě před ukončením tvorby vrstvy první, tedy i při neúplném pokrytí povrchu adsorbentu monovrstvou částic adsorbátu [8], [46], [51]. Pokud hodnota $p/p_0 \rightarrow 1$, tj. pokud by adsorpce probíhala při tlaku okolní tekuté fáze blízkému tlaku za stavu nasycení při teplotě adsorpce, tak by stupeň pokrytí povrchu a/a_m rostl podle (5.3) nade všechny meze. To je však v rozporu s fyzikální realitou, proto se platnost rovnice (5.3) v praxi omezuje podmínkou $p/p_0 < 0,3$.

Teorie BET [2], [46], má významnou praktickou aplikaci v podobě metody stanovení fyzikálních parametrů povrchu pórovitých materiálů, zejména v oblasti mikropórů, kde se pokládá za standardní metodu. Při ní se výsledky měření adsorpce plynného dusíku při teplotě kapalného dusíku (77 K) využívají za pomoci izotermy BET na určování měrného povrchu adsorbentu, měrného objemu pórů, pórovitosti, středního průměru pórů, diferenciálního a integrálního rozdělení pórů.

V případě mikropórů (užších než 20 Å) je nutno použít rovnici **izotermy Dubinin-Raduškevič**, která má tvar [5]:

$$a = \frac{W_0}{V_T} \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \log \frac{p_0}{p} \right)^n \right] \quad (5.4)$$

kde a je adsorbované množství látky, mmol/g

W_0 je limitní objem adsorpčního prostoru, m³/kg

V_T je molární objem adsorbované látky při teplotě T, m³/kmol

B je konstanta charakterizující adsorbent, K⁻ⁿ

n je Dubininův exponent

β je afinitní koeficient, 1

p_0 je tlak sytých par nad adsorbátem za dané teploty, Pa

p je rovnovážný tlak par za teploty T, Pa

T je teplota adsorpce, K

To z důvodu objemového zaplňování pórů této velikosti, zatímco BET izoterma předpokládá adsorpci vytvořením nejdříve monovrstvy s následným vytvářením dalších vrstev. Z Dubininovy-Raduškevičovy izotermy však lze zjistit pouze objem mikropórů, který je roven objemu adsorbovaného plynu v kapalném stavu za daných podmínek.

V pórech, ve kterých se postupně s rostoucím relativním tlakem adsorbují další vrstvy molekul plynu a ty se spojí (a v případě, že adsorbovaná látka smáčí povrch adsorbentu), vytvoří se meniskus kondenzovaného adsorbátu a nastává kromě adsorpce na povrchu adsorbentu ještě *kapilární kondenzace* v pórech dle **Kelvinovy rovnice** [5]:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p_r}{p_0} = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad (5.5)$$

kde: R molární plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T teplota, K

p_r tlak nasycených par nad zakřiveným povrchem o poloměru r , Pa

p_0 tlak nasycených par nad rovným povrchem (tabulková hodnota), Pa

γ povrchové napětí kondenzátu, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

V_m molární objem kapalného adsorbátu, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

r poloměr zakřiveného povrchu (menisku), m

Díky kapilární kondenzaci, kdy tenze par nad vydutým povrchem menisku kondenzátu je nižší než nad rovným, dochází při zvyšování vnějšího tlaku ke kondenzaci par a objem „adsorbovaného“ plynu roste. Z tvaru adsorpční izotermy v oblasti, kde se uplatňuje kapilární kondenzace, lze usuzovat na převládající tvar pórů. Například u pórů se stejným průměrem po celé délce a z obou stran otevřených, nebo u lahvovitých tvarů pórů se na izotermě objevuje adsorpční hystereze.

Na základě Kelvinovy rovnice a v případě hysterezní smyčky na izotermě (tedy jsou-li v adsorbentu přítomny otevřené póry s užšími hrdly nebo lahvovité póry) lze určit distribuční křivku velikosti pórů, přičemž poloměr křivosti menisku se považuje za poloměr póru (úhel smáčení adsorbentu kondenzátem je roven nule – dokonalé smáčení) zmenšený o adsorbovanou polymolekulární vrstvu. Obvykle se pro analýzu používá desorpční část smyčky. Zjistí se tak velikost nejmenšího průměru pórů respektive hrdel

pórů. Vypočtená distribuce pórů však platí pouze pro přijatý model převládajícího tvaru pórů. Rozsah takto získané distribuční křivky je však omezen na poloměr asi 20-1000Å. Spodní hranice je dána tím, že v pórech o průměru odpovídajícím několika průměrům adsorbovaného plynu vytvořený meniskus z adsorbovaných molekul nemá obvyklý fyzikální smysl. Póry nad 1000Å se již objemově nemohou zaplnit [5], [8].

Adsorpční kapacitu lze rovněž orientačně stanovit **adsorpcí z kapalných roztoků** organických barviv nebo jodu (adsorpce methylenové modři, jodové číslo). Měří se úbytek barviva z původního roztoku, které v monovrstvě pokrylo povrch adsorbentu. Opět je nutná znalost povrchu obsazeného jednou molekulou adsorbované látky. Metoda je velmi jednoduchá, jejím omezením jsou poměrně velké adsorbované molekuly, které se nedostanou do užších pórů.

Cennou informaci může poskytnout hodnota **celkové pórovitosti**, což je bezrozměrné číslo získané rozdílem reciprokových hodnot zdánlivé a skutečné hustoty [8]. Skutečná hustota, tedy hmotnost objemové jednotky tuhé látky s vyloučením veškerého objemu pórů, se zjišťuje adsorpcí helia nebo rentenograficky. Zdánlivá hustota, tj. hmotnost objemové jednotky zahrnující objem pórů, se zjišťuje pyknometricky s použitím nesmáčivé kapaliny (rtuti) za atmosférického tlaku.

5.4 Experimentální metody stanovení adsorpční izotermy

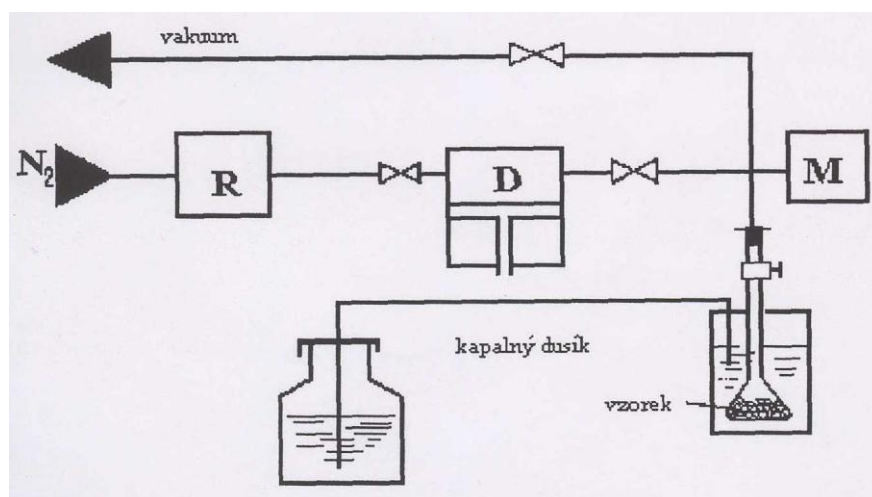
Zařízení ke stanovení adsorpční izotermy musí umožňovat změření rovnovážného množství n plynu adsorbovaného na povrchu sledovaného adsorbentu v závislosti na parciálním tlaku plynu p (při známé teplotě). To je možno zabezpečit v podstatě dvěma typy metod:

- ❑ **statickými**, kde dávka plynu se jednorázově vpustí na adsorbent – metody *volumetrické* a *gravimetrické*.
- ❑ **dynamickými** (průtokovými), kde plyn proudí po celou dobu pokusu skrz sledovaný sorbent – metoda tepelné desorpce, chromatografické metody.

Volumetrické (objemové) stanovení adsorbovaného množství

Při volumetrickém stanovení se adsorbované množství určuje ze změny tlaku plynu ve známém objemu adsorpční aparatury za předpokladu, že studovaný plyn se adsorbuje pouze na povrchu zkoumaného adsorbentu. U stanovení rozhoduje přesnost měření změny tlaku [6].

Jednoduchost volumetrické techniky umožnila poměrně brzké vyvinutí automatických přístrojů pracujících na tomto principu. Zjednodušené schéma takového zařízení pro stanovení adsorpční izotermy dusíku při teplotě varu dusíku ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) je znázorněno na obr. 10.

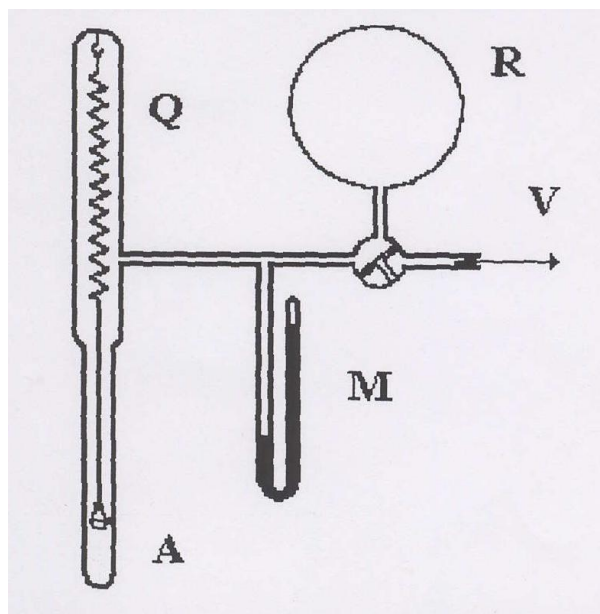


Obr. 10 Schéma zařízení pro volumetrická adsorpční měření:

R – regulátor tlaku, D – dávkovač dusíku, M – měření tlaku [73]

Gravimetrické (vážkové) stanovení adsorbovaného množství

Princip vážkového stanovení adsorbovaného množství plynu spočívá ve změření výchylky váhového zařízení (spirály) ustálené po napuštění dávky plynu. Schéma jednoduché gravimetrické aparatury ukazuje obr. 11. Změna hmotnosti adsorbentu (tedy protažení spirály) se sleduje pomocí tzv. katetometru.



Obr. 11 Schéma gravimetrické adsorpční aparatury:
A – adsorbent, Q – křemenná spirála, M – manometr, R – rezervoár adsorbentu,
V – připojení k vakuu [73]

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Centrum environmentálních technologií VŠB – TU Ostrava bylo v letech 2003 až 2005 řešitelským pracovištěm veřejné zakázky zadavatele MŽP ČR, ev. č. VaV/720/15/03 s názvem „Možnosti tepelné dekontaminace (starých zátěží) masokostní moučky“ pod vedením Prof. Ing. K. Obroučky, CSc.[76].

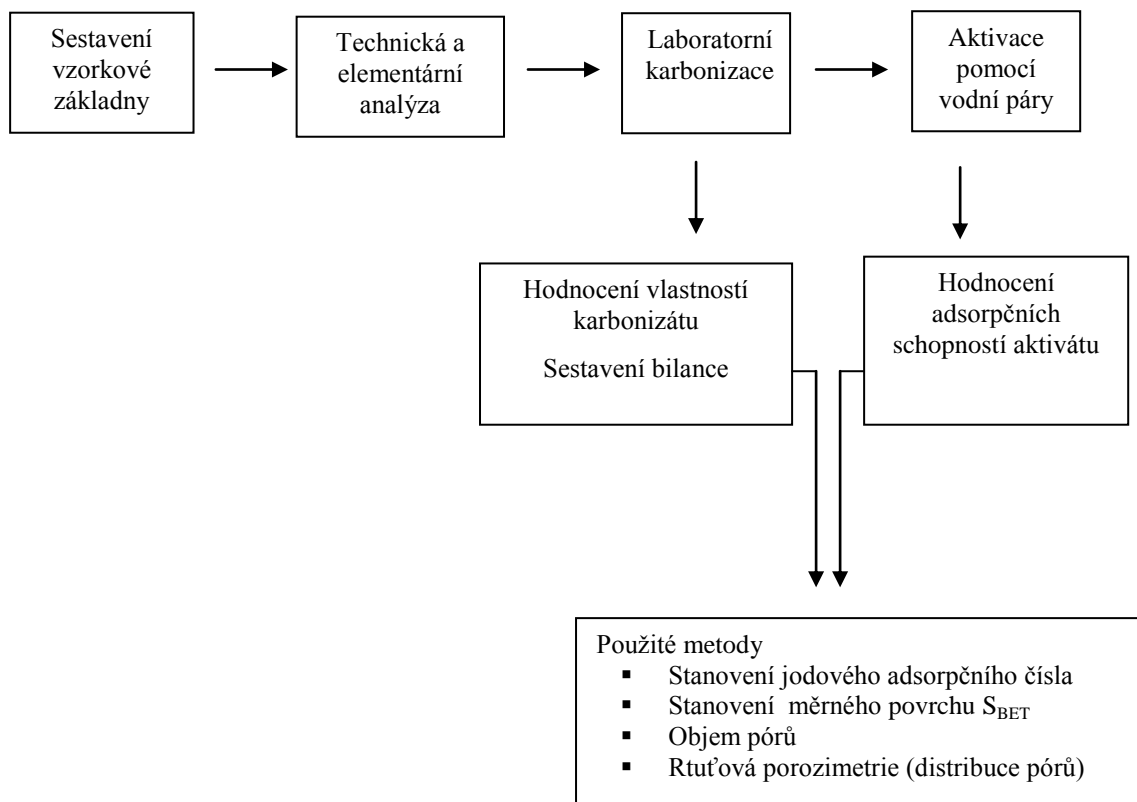
Řešení projektu bylo zaměřeno především na možnosti termického zneškodnění masokostní moučky (MBM). Zde byly studovány možnosti zpracování této hmoty v několika směrech. Jednou z etap tohoto řešení, na níž jsem se podílela, byl výzkum a stanovení podmínek pro karbonizaci masokostní moučky vedoucí k její „předpokládané“ termické dekontaminaci a současně k vytvoření předpokladů pro materiálové využívání masokostní moučky jejím zpracováním na materiály s vysokou adsorpční schopností.

V souvislosti s řešením této problematiky byl proveden výzkum možnosti přípravy adsorbentů z MBM a rovněž z různých druhů odpadní biomasy a to zejména ze zemědělské a lesní výroby. Všechny výsledky jsou prezentovány v této experimentální části práce.

Některé dosavadní výsledky byly publikovány na konferencích tuzemských i mezinárodních, odborných časopisech a ve sborníku vědeckých prací VŠB-TU Ostrava (viz vlastní publikační činnost odkazy 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16 a 17).

6.1 Návrh experimentálního programu přípravy adsorbentů z vybraných druhů odpadní biomasy

Obecný princip výroby adsorbentů (dvojstupňová technologie zahrnující proces karbonizace a fyzikální aktivace vodní párou s cílem získat materiál s co nejvíce rozvinutou pórovitou strukturou) se stal základem experimentálního programu, kdy byla v laboratorních podmínkách metoda, která byla pro tento účel navržena, ověřována na odpadní biomase. Obecné schéma postupu laboratorní přípravy adsorbentů je uvedeno na obr. 12. Jednotlivé postupy výroby s podrobnější charakteristikou produktů v každém výrobním kroku jsou popsány v následujících kapitolách.



Obr. 12 Navržený postup laboratorní přípravy adsorbentu

6.2 Charakteristika vzorkové základny

Pro volbu vhodné vzorkové základny pro laboratorní zkoušky byly zvoleny různé druhy odpadní biomasy vyskytující se v ČR. Zvláštní pozornost je věnována právě použití vzorků odpadní biomasy ze zemědělské a lesní výroby, které v současné době obvykle nejsou dostatečně využívány a provádí se pouze jejich likvidace spálením.

6.2.1 Obecná charakteristika vzorku masokostní moučky

Masokostní moučka je jedním z hlavních výrobků asanačních ústavů. Vedle vysokého obsahu bílkovin obsahuje i nezanedbatelný podíl minerálních látek. Vzorek byl získán z asanační firmy REC, s.r.o. Odry, kde se zpracovávají nízkorizikové materiály živočišného původu. Jedná se o masokostní moučku kategorie 3 (definovaná v Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002 [31]). Denní kapacita asanačního závodu dosahuje přibližně 190 tun živočišného odpadu, vzniká zde asi 43 tun MBM, roční

produkce dosahuje až 3000 tun. Vyrobená MBM je částečně poskytována k jejímu využití pro výrobu bioplynu firmě GT 92, s.r.o. ve Velkých Albrechticích [76].

Zákaz používání masokostní moučky ke krmení hospodářských zvířat způsobil, že tento hlavní produkt kafilérií nemá v současné době materiálové upotřebení. Toto vyplývá z vyhlášky 284/2003 Sb. [77], kterou se mění vyhláška č. 544/2002 Sb. [78], k zákonu o krmivech [79]. Masokostní moučka by proto mohla být vhodnou surovinou pro výrobu uhlíkatých adsorbentů. Navíc je možno MBM sledovat jako levný surovinový zdroj v paralele s možností přípravy živočišného uhlí. Na obrázku 13 je uveden vzhled použitého vzorku masokostní moučky. Vybrané kvalitativní údaje přibližuje tabulka 4 (viz dále).



Obr. 13 Masokostní moučka

Byly testovány 2 vzorky:

- masokostní moučka 3. kategorie
- masokostní moučka 3. kategorie vyextrahovaná technickým benzinem (odstranění rozpustných tuků).

6.2.2 Charakteristika vzorku dřevních pilin smíšených

Vzorky byly získány z lesního závodu DREZA, s.r.o. Ostravice. Jedná se o běžný odpad, vznikající při přípravě řeziva z lesní těžby. Bližší informace jsou spolu s hodnocením jiných použitých vzorků biomasy uvedeny v tabulce 4.

6.2.3 Charakteristika vzorku směsi kůry a dřevních pilin

Rovněž tento vzorek byl získán ze závodu DREZA, s.r.o. Ostravice. Vzniká běžně při provozu pily, představuje netříděnou směs dřevní kůry s pilinami, poměr kůra versus piliny je proměnlivý. Vzorek získán nabráním z hromady, určené k uložení mimo areál závodu.

Charakteristickým znakem je vyšší obsah vlhkosti ve vzorku a případná příměs zeminy při manipulaci s hmotou na nezpevněném podloží dílčí deponie.

6.2.4 Charakteristika vzorku směsné biomasy ze zemědělské výroby

Vzorek byl získán od firmy AGRO-EKO, s.r.o. se sídlem v Ostravě-Porubě. Je to směsný produkt, tvořený odpadní obilní slámou (podestýlka aj.) spolu s kały z ČOV, který je připravován zvláštní technologií ve fermentorech, vyvinutých zmíněnou firmou pod komerčním názvem EWA. Z nich vystupuje v podobě vláknité poměrně suché hmoty nahnědlé barvy, bez zápachu.

6.2.5 Charakteristika vzorku smrkových hoblin

Smrk je naše nejrozšířenější dřevina. Je vysazován v parcích a zahradách jako okrasný strom a v hospodářských lesích jako zdroj dřeva. Smrkové dřevo je měkké, ale dostatečně pevné, pružné a trvanlivé, velmi snadno se suší a dobře se obrábí [80].



Obr. 14 Smrkové hobliny

Vzorek smrkových hoblin (obr. 14) použitý pro experimentální zkoušky pocházel z výrobní linky dřevařského závodu firmy Silesia Wood, s.r.o. se sídlem v Litultovicích při zpracovávání smrkového materiálu na produkty, expedované touto firmou podle

obchodních smluv. Na rozdíl od výše zmíněného materiálu pod názvem „Dřevní piliny smíšené“ má svůj původ pouze ve smrkovém dřevě. Tento vzorek byl zajištěn z důvodu možného porovnání chování hmoty jak při přípravě adsorbentu, tak i uspořádání pórovitého systému po aktivaci.

6.2.6 Charakteristika vzorku bukových hoblin

Rovněž tento vzorek byl odebrán ve firmě Silesia Wood, s.r.o. při separátním zpracovávání bukového řeziva, které slouží při běžném výrobním cyklu. Motivem zkoumání „čistého“ bukového odpadu bylo rovněž zjištění rozdílů jak při přípravě, tak i použití adsorbentů vyrobených z tohoto prekursoru vůči smrkovým hoblinám. Na obrázku 15 je zobrazen vzhled použitého vzorku.



Obr. 15 Bukové hobliny

6.2.7 Charakteristika skořápek vlašských ořechů

Do vzorkové základny byl dodatečně zahrnut i tento materiál, který byl získán „z vlastní produkce“. Jádra vlašských ořechů – plody ořešáku královského, běžně pěstovaného v České republice byla oddělena od skořápek. Pro přípravu adsorbentů byly použity pouze skořápky.

6.2.8 Charakteristika vzorku kukuřičných klasů

Kukuřičné klasy byly získány ze zemědělské farmy Kravaře, středisko Dolní Lhota.

Hlavním motivem zaměření se na výše jmenované produkty je skutečnost, že vznikají v poměrně značné míře, řádově v tisících tun ročně s výjimkou skořápek z ořechů,

kde jde o produkci přibližně 10x nižší. Nakládání s těmito materiály není systematické, vzhledem k jejich charakteru jsou likvidovány spalováním (zrnitější) případně volně rozptýlovány na okolní půdě. Jejich významným rysem je však relativně nízká pořizovací cena, při tom podstatnou část i tak tvoří náklady na přepravu.

6.3 Použité analytické metody

Před zahájením vlastních testů karbonizace bylo nutno vzorky odpadní biomasy podrobit některým analýzám, které umožnily předpovídat chování daného materiálu za karbonizačních podmínek. K hodnocení vlastností vzorků byly použity následující metody (dle standardních metod ČSN a ISO).

Stanovení obsahu vody

Pro stanovení se používá norma ČSN 44 1377 Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody [81]. Princip metody je založen na termickém sušení vzorku při teplotě 105 °C. Po vychladnutí se stanoví hmotnostní úbytek vážením.

Stanovení obsahu popela

Stanovení se provádí podle normy ČSN ISO 1171 Tuhá paliva – Stanovení obsahu popela [82]. Principem stanovení je zpopelnění 1 g paliva v muflové peci při teplotě 800 °C ± 25 °C po dobu 60 minut. Zbytek po vyžhání se podrobuje kontrolnímu žhání vždy po dobu 30 minut a opakuje se tak dlouho, dokud změna hmotnosti není menší než 0,001 g.

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny

Obsah prchavé hořlaviny ve vzorku byl stanoven standardní metodou podle normy ČSN ISO 562 Černá uhlí a koks – Stanovení prchavé hořlaviny [83]. Principem metody je ohřev vzorku za nepřístupu vzduchu při teplotě 850 ± 20 °C po dobu 7 minut.

Rozbory zahrnující gravimetrické stanovení obsahu popela, vody a prchavé hořlaviny v pevném vzorku se souhrnně nazývají **technická** nebo **immediatní analýza**.

Elementární analýza

Elementární analýza zahrnovala stanovení obsahu uhlíku, vodíku, dusíku a celkové síry v analytickém vzorku zkoumaného materiálu. Výsledky elementární analýzy vzorků byly provedeny a dodány chemickou laboratoří v Třineckých železárnách, a.s. v Třinci.

6.4 Použité testovací metody

6.4.1 Metoda termické analýzy

Pro ověření chování odpadní biomasy při zahřívání na vysoké teploty byla provedena termogravimetrická analýza vzorků biomasy.

Termogravimetrie (TG) je technika, při níž je vzorek zahříván zpravidla konstantní rychlostí, přičemž jsou zaznamenávány změny jeho hmotnosti při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob), sledují se závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase $m = f(T)$, resp. $m = f(t)$, tzv. termogravimetrické křivky. Výsledkem je křivka hmotnostní změny v závislosti na teplotě, která poskytuje informace o tepelné stabilitě a složení výchozího vzorku, meziproductů a tuhého zbytku.

Pod pojmem **termická analýza** (TA) rozumíme obecně takové experimentální analytické metody, při nichž se sledují některé fyzikální vlastnosti zkoumané látky v závislosti na čase nebo na teplotě, tedy $T = f(t)$. Jsou to metody, které popisují změny fyzikálně chemických vlastností sledovaného systému při jeho ohřevu/ochlazování jako dynamickou funkci teploty. Křivka ochlazování vynesena v souřadnicích $T = f(t)$ podává nejméně zřetelný obraz přeměn. Proto se často křivky ochlazování vynášejí v jiných souřadnicích, nejčastěji $dT/dt = f(t)$, $T = f(dT/dt)$ a $T = f(dt/dT)$.

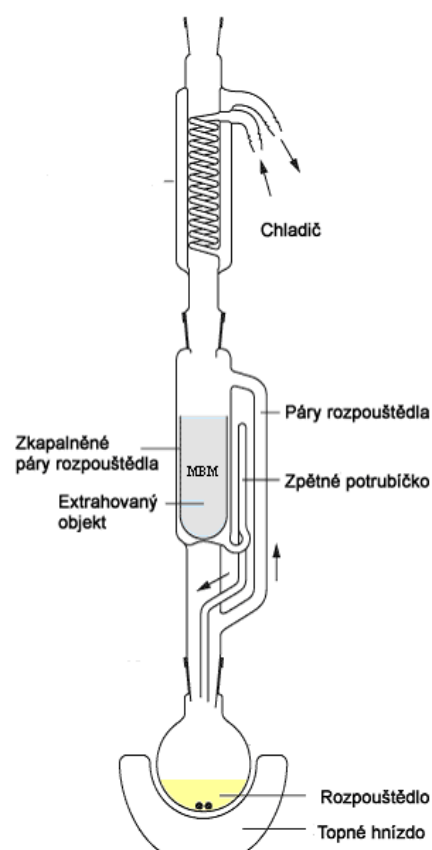
Diferenční termická analýza (DTA) je dynamická tepelně analytická metoda, při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku, spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami, které v něm probíhají při jeho plynulém lineárním ohřevu nebo ochlazování. Touto metodou se zaznamenávají rozdíly (diference) teplot mezi vzorkem a standardem (inertní látkou), vznikající při jejím současném ohřevu či ochlazování, tedy jako závislosti $DT = f(T)$, resp. $T = f(DT)$ nebo ve formě časové závislosti $DT = f(t)$. Tyto efekty mohou být buď endotermní (dehydratace, dehydroxylace, disociace,

modifikační přeměna apod.) nebo exotermní (oxidace, krystalizace v pevném stavu) a jejich projevy mohou významně vypovídat o povaze zkoumaného vzorku [83].

K získávání dat pro studium vybraných termofyzikálních vlastností bylo používáno experimentálního laboratorního přístroje typu **SETSYS 1200** firmy SETARAM. Přístroj tohoto typu umožňuje s odpovídajícími měřicími tyčemi provádět **DTA** (Diferenční termickou analýzu) nebo **TG** (Termogravimetrii). Řízený ohřev/ochlazování je možno programovat do teplot 1600 °C. Rychlost ohřevu/ochlazování lze nastavit v rozsahu **0 °C/min – 99 °C/min**. Tento systém umožňuje rovněž provádět **TMA** (Termomechanickou analýzu – měření dilatace v teplotním intervalu do 1200 °C).

6.4.2 Metoda extrakce

Přístroj Soxhlet (viz obr. 16), který byl použit k extrakci tukových látek z masokostní moučky, funguje tak, že se nejprve uvede do varu rozpouštědlo (např. technický benzín), poté páry rozpouštědla jsou převáděny do chladiče (směrem po šípce nahoru), páry na chladiči nahoře zkondenzují a stékají na extrahovaný objekt (v našem případě na vzorek MBM zabalený ve filtračním papíru). V okamžiku, kdy kapalina dosáhne vrcholu zpětného potrubí, rozpouštědlo steče náraz boční násoskou do spodní baňky společně s extrahovatelnými látkami masokostní moučky a celý cyklus se opakuje. Po zakončení extrakce se benzín z baňky oddestiluje a zbytek po extrakci se i s baňkou zváží. Hmotnost extrahovatelných látek se přepočítala na % z celkové navážky podle vzorce:



Obr. 16 Soxhlet

$$\text{Obsah extrahovatelných látek} = \frac{a-b}{c} \cdot 100 \quad [\% \text{ hm.}] \quad (6.1)$$

kde a je hmotnost baňky se zbytkem po extrakci a destilaci rozpouštědla [g]

b hmotnost baňky bez extrahovatelných látek [g]

c hmotnost masokostní moučky [g]

6.4.3 Metoda stanovení jodového adsorpčního čísla

Pro stanovení jodového adsorpčního čísla **I**, které nám poskytne informace o mikropórovité struktuře připraveného karbonizátu, bylo použito normy DIN 53 582 [85]. Zvážený vzorek sušený při teplotě 105 °C se míchá v roztoku jodu o koncentraci $c(I) = 0,0473 \text{ mol/l}$ jednu minutu a poté se usadí na odstředivce. V alikvotním dílu čirého roztoku se stanoví obsah jodu titrováním roztokem thiosíranu sodného. Doba působení je zvolena tak, že se ustaví v praktických podmínkách adsorpční rovnováha. Tato metoda byla částečně upravena oproti původnímu postupu. Z tohoto důvodu jsou jednotlivé kroky níže podrobněji popsány a upřesněny.

Příprava roztoků

Koncentrace roztoků jodu a thiosíranu se zvolí podle adsorpčních vlastností vzorku. Roztoky jodu a thiosíranu se připravují vždy čerstvé z důvodu vyloučení chyb ze snižující se koncentrace těchto roztoků při jejich skladování, roztok škrobu stačí podle potřeby.

Roztok jodu ($c = 0,0473 \text{ mol/l}$):

Jod se ve vodě pomalu rozpouští, a proto je vhodné jej nejprve rozetřít na co nejjemnější prášek v třecí misce. Naváží se přesně 6 g jodu a 57 g KI a rozpustí se v menším množství destilované vody v 1000 ml odměrné baňce. Po rozpuštění jodu se destilovaná voda doplní po rysku. Koncentrace takto rozpuštěného jodu se ověří při slepém pokusu, tj. zpětnou titrací na thiosíran. Titrujeme 20 ml čistého jodového roztoku s přídavkem 5 ml škrobového roztoku.

Roztok thiosíranu sodného ($c = 0,0395 \text{ mol/l}$):

Přesně 6,2449 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se rozpustí v 1000 ml odměrné baňce v přibližně 500 ml destilované vody. Přidá se 5 ml 1-pentanolu a doplní se po značku. Roztok není třeba standardizovat.

Roztok škrobu:

Do 25 ml vody se přidá 2,5 g škrobu. Vzniklá suspenze se pak za míchání převede do 1000 ml vroucí vody.

Postup práce

Postačující množství vzorku se upraví rozdrčením na částice menší než 0,15 mm. Vzorek je vysušen v sušárně po dobu jedné hodiny při 105 °C a následně ochlazen v exsikátoru.

Na analytických vahách se naváží přesně 0,2 g vzorku. Navážka se vsype do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml, ke vzorku se přidá 25 ml jodového roztoku, baňka se uzavře gumovou zátkou a umístí na třepačku s regulovaným počtem kmitů (přibližně $240 \times \text{min}^{-1}$), při čemž se dbá na rovnoměrné suspendování tuhé fáze v roztoku. Poté se vzorek usadí na odstředivce. Po usazení se odpipetuje 20 ml čistého roztoku nad vzorkem do titrační baňky s 5 ml škrobového roztoku. Tento vzorek se titruje roztokem thiosíranu sodného do vymizení modrého zabarvení. Spotřeba se odečte s přesností 0,05 ml.

Provede se slepý pokus, který je shodný s postupem kontroly koncentrace připravovaného roztoku jodu. Všechna měření jsou prováděna třikrát.

Podle vztahu 6.2 se vypočte jodové číslo:

$$I = \frac{V_1 \cdot (V_3 - V_2) \cdot c \cdot 253,8088}{V_3 \cdot m_E} , \quad \text{mg/g} \quad (6.2)$$

- kde: V_1 je objem roztoku jodu, který byl v aktivaci s navážkou vzorku (25 ml)
 V_2 objem roztoku thiosíranu sodného spotřebovaného při titraci roztoku jodu, který byl v aktivaci s navážkou (ml)
 V_3 objem roztoku thiosíranu spotřebovaného při slepém pokusu (ml)
 c_1 látková koncentrace roztoku jodu (mol/l)
 m_E navážka suchého vzorku (g)
253,8088 relativní atomová hmotnost jodu (I_2), g/mol

6.4.4 Metoda stanovení měrného povrchu

Pro komplexní vyhodnocení jednotlivých karbonizátů se použilo přístroje SORPTOMATIC série 1990 (viz obr. 17) umístěného na Katedře analytické chemie a

zkoušení materiálu VŠB-TUO. Přístroj je určen pro měření měrného povrchu a distribuce velikosti pórů pevných materiálů. Naměřená data jsou vyhodnocována podle různých výpočtových modelů, zejména: BET, Langmuir, Dubinin-Stoeckli, Horvath Kawazoe, Dollimore Heal, BJH-Poresize aj. [87]. Stanovení měrného povrchu S_{BET} bylo vyhodnoceno výpočtovým modelem BET [87]. Model Dollimore Heal [88] vyhodnocuje mezopóry (2-50 nm) a model Horvath Kawazoe [89] slouží k vyhodnocování mikropórů (0-2 nm).



Obr. 17 Přístroj SORPTOMATIC série 1990

Základním principem je proměření adsorpční a desorpční izotermy dusíku při teplotě bodu varu ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Po dokonalém vyčištění adsorbentu jeho evakuací, zahřátí na teplotu cca $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následném ochlazení na teplotu měření se do okolí adsorbentu připouští postupně adsorbující se plyn (dusík) a měří se jeho tlak v systému po ustálení adsorpční rovnováhy. Dávkování adsorbujícího se plynu a měření tlaku probíhá automaticky. Stejným způsobem se i zjišťuje průběh desorpční izotermy, a to zpětným odsáváním dusíku (adsorbujícího se plynu) z okolí nasyceného materiálu a měří se tlak v systému po ustálení desorpční rovnováhy.

Přístroj je nastaven na tlaky v oblasti od 0 do 1000 torr (0-133,3k Pa). Jako vakuová pumpa slouží dvoustupňová rotační pumpa, která je schopna evakuovat vzorky na vakuum $0,5 \cdot 10^{-3}$ torr. Navíc je zabudována ve vakuovém systému turbomolekulární pumpa, která umožňuje vakuum do 10^{-6} torr. Tato modifikace dovoluje lepší rozlišení v oblasti nízkých tlaků.

Rovněž byl použit přístroj na měření povrchů COULTER SA 3100+ využívaný na VŠCHT v Praze. Podobně jako v případě stanovení měrného povrchu pomocí přístroje SORPTOMATIC jde o obdobný způsob stanovení měrného povrchu. Vyhodnocení měření se provádí z průběhu adsorpční a desorpční isotermy. Pro oblast relativních tlaků 0 až 0,2 se hodnoty adsorbovaného množství dusíku vyhodnotí pomocí BET-rovnice a ze získaných koeficientů se stanoví BET-povrch vzorku. Z adsorbovaného množství dusíku při relativním tlaku blízkém jedné se stanoví celkový objem pórů adsorpčního materiálu. Distribuce velikostí pórů se vypočte podle rovnice Barret, Joyner Haleenda s využitím Kelvinovy rovnice.

Přístroje COULTER SA 3100+ bylo využito díky umožnění realizovat fyzikální aktivaci na aktivačním zařízení umístěném na VŠCHT a při této příležitosti byl stanoven i měrný povrch vzorků z důvodu optimalizace aktivačních podmínek při provádění aktivačních zkoušek. Vybrané vzorky byly rovněž proměřovány na přístroji SORPTOMATIC, výsledné hodnoty se příliš nelišily a potvrdily tak shodnost naměřených výsledků.

6.4.5 Metoda stanovení mechanické pevnosti

Pevnost adsorbentu byla testována na přístroji firmy Amandus Kahl. Přístroj umožňuje objektivní posuzování pevnosti adsorbentu zejména v případech jeho déletrvajícího použití či po reaktivaci, při které dochází často ke ztrátě pevnosti vlivem neoptimálních aktivačních podmínek. Stanovení pevnosti probíhá automaticky bez možnosti ovlivnění výsledků člověkem, je tedy minimalizována možnost chyby způsobené obsluhou přístroje. Pevnost výlisků je testována jejich postupným bodovým zatěžováním tlakem, přičemž je zaznamenán tlak, při kterém dojde k destrukci (rozdrcení) výlisku.

Jelikož jednotlivé výlisky mají rozdílnou kvalitu, je nutné provést stanovení pevnosti u většího počtu výlisků, aby bylo možné výsledky statisticky zpracovat. Dodavatelská firma doporučuje pracovat se souborem dat z minimálně 20 jednotlivých stanovení.

6.5 Základní charakteristiky vybraných vzorků odpadní biomasy

Vzorky odpadních látek odebraných v jednotlivých společnostech bylo nutno upravit drcením na laboratorním nožovém mlýnu Testchem LMN, případně byly tyto drceny na laboratorním vibračním mlýnu Testchem VDM. Následně byly vzorky upraveny prosevem na automatické prosévací jednotce na zrnitost menší než 0,2 mm. Takto připravené vzorky byly ihned analyzovány na obsah vody, popela a prchavé hořlaviny.

Pro účely provedení přípravy a elementární analýzy vzorků bylo využito spolupráce s chemickou laboratoří v Třineckých železárnách, a.s. v Třinci, kam byly vzorky dodány v bezvodém stavu. Stanovení spalného tepla a výhřevnosti jednotlivých druhů odpadů bylo rovněž provedeno chemickou laboratoří v Třinci. Tabulka 4 uvádí technickou a elementární analýzu vstupních materiálů.

Tabulka 4 Vybrané kvalitativní ukazatele použitých vzorků odpadní biomasy

Vzorek	W ^a %	A ^d %	V ^{daf} %	N ^d %	C ^d %	S _t ^d %	H ^d %	Spalné teplo (původ.vzorku) O _s ^r (MJ.kg ⁻¹)	Výhřevnost (původ.vzorku) Q _i ^r (MJ.kg ⁻¹)
Masokostní moučka	2,2	22,5	62,8	9,1	43,3	0,4	6,8	19,0	17,6
Dřevní piliny smíšené	6,7	1,7	78,6	0,2	48,7	0,1	5,6	17,2	15,5
Směs kury a pilin	9,0	1,1	73,9	0,2	43,9	0,1	5,3	16,5	15,0
Směsná biomasa ze zeměd.výroby	6,4	1,0	73,7	2,3	45,1	0,1	6,4	17,7	16,2
Bukové hobliny	6,5	0,4	80,1	0,3	49,1	0,2	5,8	17,5	16,2
Smrkové hobliny	22,9	0,2	80,2	0,2	50,1	0,1	6,0	18,3	16,9
Skořápky vlašských ořechů	5,9	0,5	78,1	0,5	49,9	0,1	5,7	18,5	17,0
Kukuřičné klasy	8,2	1,8	75,2	0,8	43,9	0,2	5,6	16,5	14,9

6.5.1 Extrakční zkoušky masokostní moučky

Extrakce tukových látek z masokostní moučky byla provedena v extrakčním přístroji (Soxhlet). Jako organické rozpouštědlo byl použit technický benzín. Výsledné hodnoty obsahu extrahovatelných látek MBM jsou uvedeny v tabulce 5. Průměrné množství extrahovatelných látek masokostní moučky je 20,3 % hm.

Tabulka 5 Obsah extrahovatelných látek masokostní moučky

Vzorek	a [g]	b [g]	c [g]	Obsah extrahovatelných látek [% hm.]
1	343,4	309,5	170,0	19,9
2	343,9	309,5	170,0	20,2
3	361,3	309,5	250,0	20,7

6.5.2 Hodnocení vzorků biomasy metodou termické analýzy

Dodané vzorky biomasy byly měřeny na přístroji SESTYS 1200 firmy SETARAM, navážka vzorku byla cca 30 mg, rychlost ohřevu byla proměnlivá, konečná teplota 1000 °C inert Al₂O₃. Ze získaných TG křivek byl stanoven úbytek hmotnosti Δm v důsledku zahřívání v teplotním intervalu 25-1000°C a z DTG křivek pak byla zjištěna teplota maximální rychlosti oxidace T_{\max} biomasy spolu s aktivační energií E_a . Grafické znázornění termické analýzy vzorků odpadní biomasy je uvedeno v Příloze č.1.

Záznamy křivek ukazují, že průběh ohřevu byl u jednotlivých vzorků velmi podobný, což bylo dále ověřeno měřením při dvou rychlostech ohřevu. Z křivek termogravimetrie je zřejmé, že materiál je velmi snadno rozložitelný, a to již při relativně nízkých teplotách. Rovněž při nízkých rychlostech ohřevu vzorků je průměrná hodnota aktivační energie (entalpie) podstatně nižší. Na základě této analýzy bylo rozmezí experimentálních teplot karbonizační pece zvoleno na 400 °C – 700 °C a rychlost ohřevu na 3 °C/min.

6.6 Laboratorní karbonizační zkoušky vzorků v retortách

6.6.1 Příprava karbonizátu bez přídavku pojidel

Pro uskutečnění karbonizačních zkoušek byla zrnitost výchozího materiálu zvolena 0-12 mm. U vzorků byl sestaven experimentální program. Ten zahrnoval:

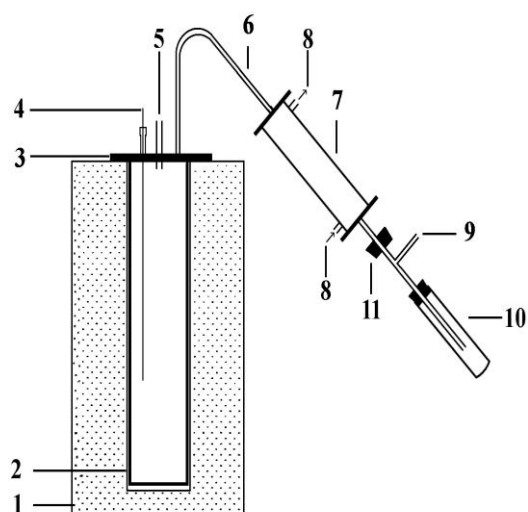
- ❑ laboratorní provedení karbonizace v teplotní řadě 400, 500, 600 a 700 °C, s rychlostí ohřevu 3 °C/min, včetně látkové bilance,
- ❑ stanovení adsorpční schopnosti pomocí jodového čísla, měrného povrchu S_{BET} , distribuce velikostí pórů r a objemu pórů V u karbonizátů,
- ❑ podle docílených výsledků byly vybrány vzorky s nejlepšími adsorpčními schopnostmi, u kterých se dále provedla fyzikální aktivace pomocí vodní páry.

Zkoušky byly realizovány na experimentálním zařízení, jehož hlavní součástí byla elektrická kruhová pec s regulovatelnou rychlostí ohřevu. Pro karbonizaci byla použita ocelová retorta se snímatelným víkem a těsněním zhotoveným z azbestové šňůry namočené ve vodním skle, do které je nasypáno potřebné množství zkoumaného vzorku. Víko bylo s retortou spojeno stahovacími šrouby tak, aby dokonale těsnilo. Poté byla retorta vložena do komorové pece, v níž proběhl ohřev retorty. Víko bylo dále opatřeno vstupem pro přívod inertního plynu N_2 k zamezení případné oxidace. Z retorty byl bočním vývodem zajištěn odvod plyných produktů karbonizovaného procesu přes chladič. Do chladiče byl pomocí cirkulačního termostatu přiváděn fritovací olej (teplota $150^{\circ}C$). Zkondenzované podíly pro bilanci bylo možno zachycovat do baněk se zábrusem. Baňka pro záchyt kondenzátu byla navíc chlazena ledem. Plyn zbavený kondenzujícími látkami byl pak dále odváděn do digestoře. Fotografie experimentální aparatury je zobrazena na obr. 18, schéma zařízení pak ukazuje obrázek 19. Výtěžky jsou uvedeny v tabulce 6.



Obr. 18 Fotografie experimentálního karbonizačního zařízení

1. Komora karbonizační pece
2. Retorta
3. Víko retorty
4. Otvor na termočlánek
5. Otvor pro přívod reaktivních médií
6. Odvod karbonizačního plynu
7. Chladič
8. Přívod a odvod chladicí kapaliny
9. Odvod a zachycení karbonizačního plynu
10. Nádoba na zachycení kapalného zbytku
11. Korková zátka



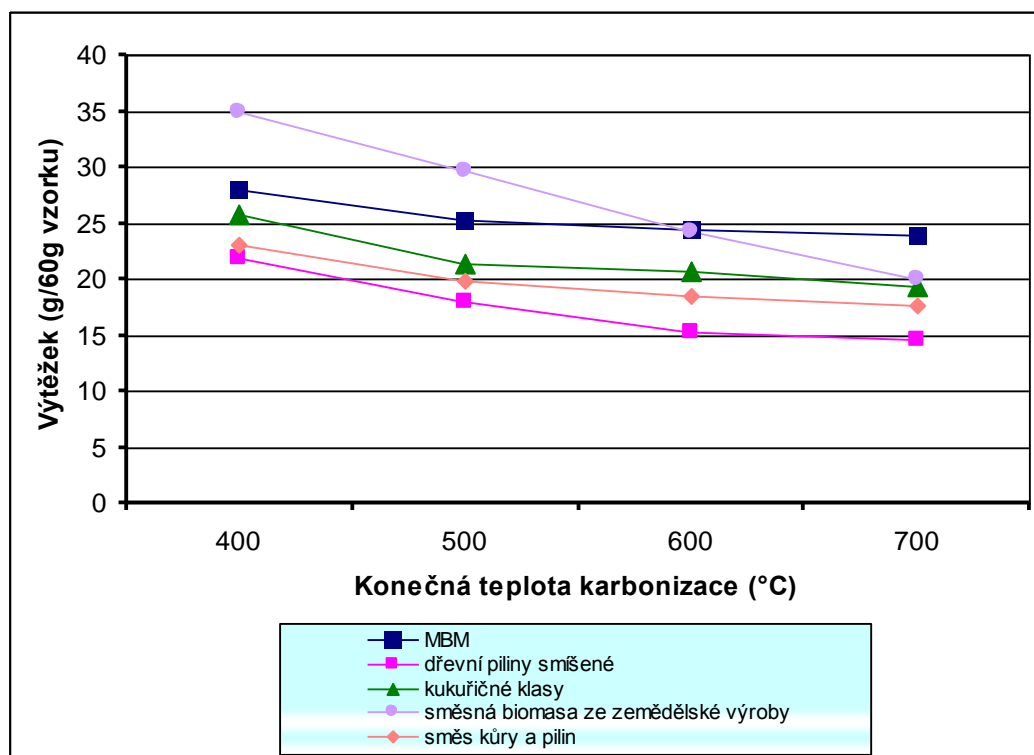
Obr. 19 Schéma experimentálního karbonizačního zařízení

Výsledný karbonizát, tepelně zpracovaný při teplotách 400 °C až 700 °C, byl v pevném stavu, nespečený, snadno se rozpadal, měl černou barvu.

Cílem experimentálních měření prováděných na laboratorním karbonizačním zařízení bylo sledování výtěžků vzniklých produktů, především však tuhých produktů karbonizace při různých konečných teplotách tepelného zpracování. Jednotlivé experimenty byly ovlivněny vlastnostmi vstupní vsázky (viz obr. 20). Dále jsou v práci vyhodnocovány pouze tuhé produkty, neboť výzkum byl zaměřen výhradně na hodnocení karbonizátu.

Tabulka 6 Výtěžky produktů karbonizace

Vzorek	Konečná teplota pyrolýzy [°C]	Hmotnost navážky		Karbonizát		Kondenzát		Plyn+ztráty	
		[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]
MBM	400	60,0	100,0	28,1	46,8	17,8	29,7	14,1	23,5
	500	60,0	100,0	25,2	42,0	19,8	33,0	15,0	25,0
	600	60,0	100,0	24,5	40,8	20,2	33,7	15,3	25,5
	700	60,0	100,0	23,9	39,8	19,2	32,1	16,9	28,1
MBM bez tuků	600	60,0	100,0	29,7	49,5	-	-	-	-
	700	60,0	100,0	27,5	45,8	-	-	-	-
dřevní piliny smíšené	400	60,0	100,0	21,8	36,3	21,8	36,4	16,4	27,3
	500	60,0	100,0	18,0	30,0	23,3	38,8	18,7	31,2
	600	60,0	100,0	16,4	27,3	23,7	39,5	19,9	33,2
	700	60,0	100,0	15,7	26,2	22,2	37,0	22,1	36,8
kukuřičné klasy	400	60,0	100,0	25,7	42,8	21,7	36,2	12,6	21,0
	500	60,0	100,0	21,3	35,5	23,9	39,8	14,8	24,7
	600	60,0	100,0	20,7	34,5	22,7	37,8	16,6	27,7
	700	60,0	100,0	19,4	32,3	22,1	36,9	18,5	30,8
směsná biomasa ze zemědělské výroby	500	60,0	100,0	34,9	48,3	18,8	31,2	12,3	20,5
	550	60,0	100,0	29,6	47,4	19,3	32,3	12,1	20,3
	600	60,0	100,0	24,2	45,5	19,3	32,0	13,5	22,5
	650	60,0	100,0	20,0	44,4	15,6	26,1	17,4	29,5
směs kůry a pilin	400	60,0	100,0	23,0	38,3	24,3	40,5	12,7	21,2
	500	60,0	100,0	19,9	33,2	27,3	45,5	12,8	21,3
	600	60,0	100,0	18,5	30,3	28,0	46,7	13,5	23,0
	700	60,0	100,0	17,7	29,5	25,8	43,1	16,5	27,4
ořechové skořápky	600	60,0	100,0	15,8	26,3	-	-	-	-
	700	60,0	100,0	15,4	25,7	-	-	-	-
	800	60,0	100,0	14,8	24,7	-	-	-	-



Obr. 20 Závislost výtěžků tuhých produktů na konečné teplotě karbonizace

6.6.2 Posouzení kvality karbonizátu z pohledu jeho adsorpčních schopností

Měření spočívalo ve stanovení a vyhodnocení adsorpčních schopností získaných karbonizátů. Na základě stanovení povrchových vlastností byly sledovány změny v uspořádání pórovité struktury daných vzorků karbonizátu vzniklých při různých konečných teplotách karbonizace.

Výsledný materiál (karbonizát) byl testován na míru sorpční schopnosti metodou stanovení jodového adsorpčního čísla, stanovení měrného povrchu (S_{BET}), distribuce a určení objemu pórů. Výsledné hodnoty v závislosti na teplotě karbonizace jsou shrnuty v tabulce 7. Závislost naměřených hodnot měrného povrchu na konečné teplotě pyrolýzy znázorňuje obrázek 21. Jednotlivé tvary adsorpčních izoterem dusíku u karbonizátu MBM jsou znázorněny na obr. 22. Ostatní grafická znázornění jsou uvedena v Příloze č. 2.

Tabulka 7 Hodnoty jodového čísla I , měrného povrchu S_{BET} , objemu pórů V a distribuce pórů r v závislosti na teplotě karbonizace

Karbonizát	Teplota [°C]	I [mg·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_m [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{micro} [cm ³ ·g ⁻¹]	r_{micro} [nm]	V_{mezo} [cm ³ ·g ⁻¹]	r_{mezo} [nm]
MBM	400	57	2	0,01	0,001	0,51	0,03	74,4
	500	70	11	0,01	0,003	0,46	0,04	38,8
	600	65	35	0,04	0,02	0,35	0,06	15,8
	700	60	12	0,02	0,01	0,42	0,05	16,6
MBM bez tuků	600	-	16	-	-	-	-	-
	700	-	6	-	-	-	-	-
dřevní piliny smíšené	400	62	0,4	0,002	0,001	-	0,12	115,4
	500	90	3	0,01	0,001	0,59	0,09	73,4
	600	302	9	-	-	-	-	-
	700	323	380	0,18	0,17	0,30	0,08	1146,0
kukuřičné klasy	400	79	0,2	-	-	-	-	-
	500	93	2	-	0,001	0,51	0,03	65,1
	600	136	53	0,03	0,022	0,59	0,06	113,4
	700	128	2	0,001	0,001	0,52	0,05	76,2
směs kůry a pilin	400	69	0,2	0,001	0,0001	-	0,05	115,4
	500	80	2	-	-	-	-	-
	600	219	61	0,04	0,020	0,78	0,14	137,8
	700	312	4	0,01	0,002	0,53	0,06	93,5
směsná biomasa ze zemědělské výroby	500	48	0,2	-	-	-	-	-
	550	63	12	-	0,003	0,52	0,09	60,3
	600	128	33	0,02	0,02	0,57	0,06	111,4
ořechové skořápky	600	177	90	-	0,04	0,36	0,04	42,9
	700	245	228	0,12	0,10	0,35	0,04	143,8
	800	217	230	-	-	-	-	-

Poznámky: V_m objem pórů (Gurwich) [86] r_{micro} střední poloměr mikropórů r_{mezo} střední poloměr mezopórů

Z obrázku 21 vyplývá, že hodnota měrného povrchu závisí na zvolené konečné teplotě karbonizace. Při nízkých teplotách se adsorpční schopnost karbonizátů projevuje minimálně, avšak při teplotách cca 600 °C hodnoty měrného povrchu dosahují maxima a s dalším nárůstem teplot opět začínají klesat, což je zcela v souladu s dosavadními teoretickými poznatky. Nejvyšší hodnoty měrného povrchu bylo dosaženo u karbonizátů vyrobených z dřevních pilin při teplotě karbonizace 700 °C ($S_{BET} = 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), což je srovnatelné s hodnotami některých komerčních adsorbentů.

V tabulce 8 jsou pro srovnání uvedeny hodnoty měrných povrchů komerčních adsorbentů připravených karbonizací hnědého uhlí a jejich následnou aktivací vodní párou.

Tabulka 8 Povrchy komerčních vzorků

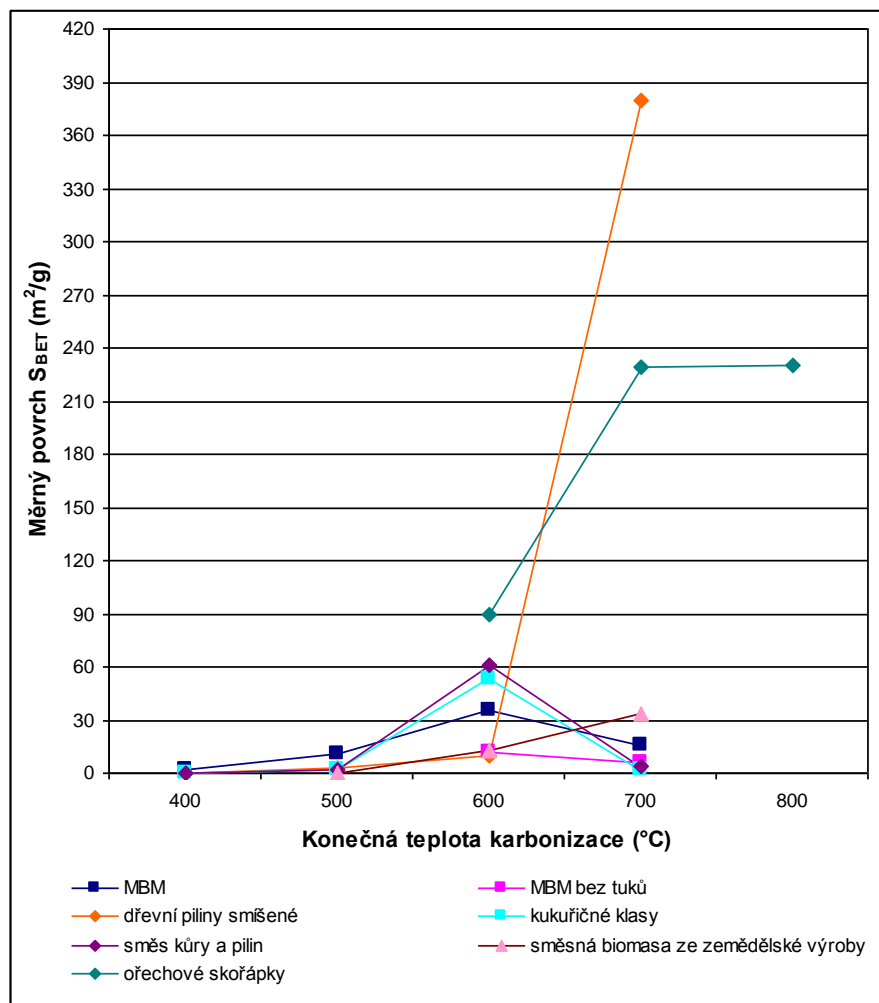
Označení vzorku	Povrch [m ² ·g ⁻¹]
RBK	330
BF	400
LV- 1	397
LV -2	420

Poznámky:

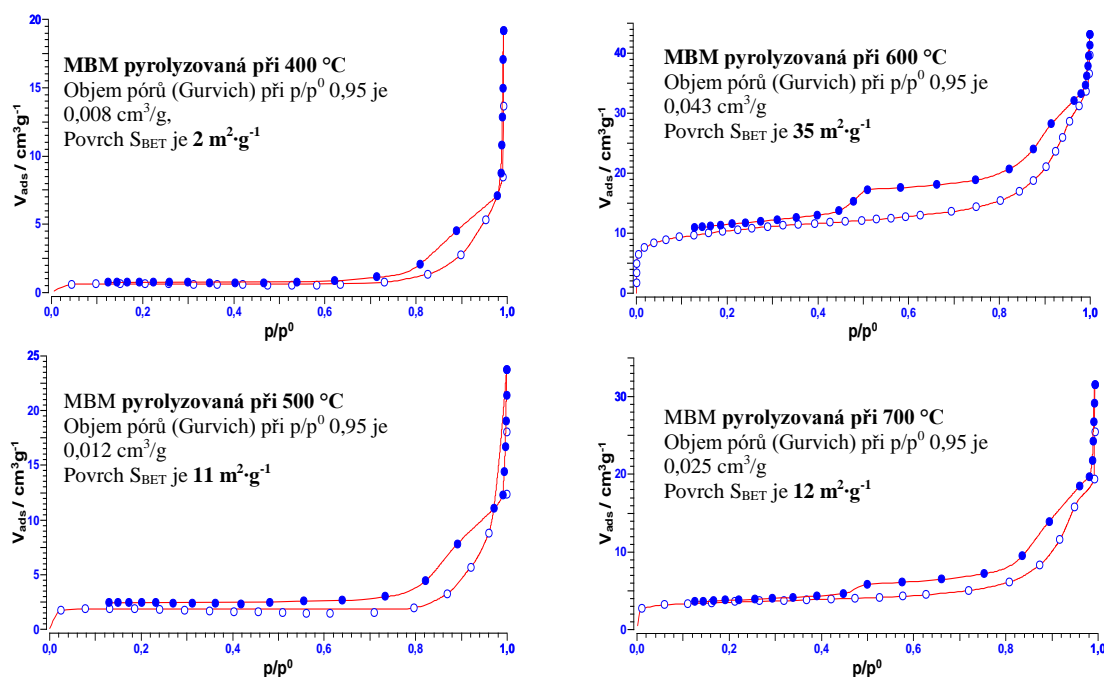
RBK je aktivát připravený z hnědého uhlí, Rheinbraun (SRN)

BF je aktivát připravený z hnědého uhlí, Freiberg (SRN)

LV-1, LV -2 jsou aktiváty připravené z lignitu, důl Mikulčice



Obr. 21 Závislost hodnot měrného povrchu na konečné teplotě karbonizace



Obr. 22 Adsorpční izotermy karbonizátů MBM

V případě hodnocení MBM izotermy vykazují tzv. hysterezní smyčku, tedy jev, kdy se neshoduje tvar adsorpční izotermy získaný při postupném zvyšování relativního tlaku p/p^0 (tj. při adsorpci) s tvarem izotermy naměřeným za postupného snižování relativního tlaku (při desorpci). Nižší větev hysterezní smyčky přitom odpovídá průběhu obdrženému při adsorpci, vyšší pak při desorpci. Tato ireverzibilita adsorpčně-desorpčního procesu je způsobena tím, že vyprazdňování mezopórů probíhá jinak než jejich zaplňování.

Na základě hodnocení adsorpčních izoterem u modelů Dollimore Heal, Horvath Kawazoe, které slouží k vyhodnocování mezopórů a mikropórů, masokostní moučka vykazuje převážně póry o poloměru řádově 1,5 – 100 nm (mezopóry).

Současné poznatky o adsorpčních schopnostech aktivních hmot připravených z masokostní moučky a další odpadní biomasy ukazují, že jde v tomto směru o velmi nadějnou surovinu, kterou bude možno transformovat na adsorbenty zejména pro oblast čištění vod. Svojí kvalitou spadají do kategorie „adsorbentů pro jedno použití“. Pro tuto klasifikaci hovoří i cena, která se vzhledem k ceně původní suroviny (obtížný odpad) bude pohybovat na spodní hranici. Mírně snížená adsorpční schopnost karbonizátů ve srovnání s adsorbenty vyráběnými z tradičních materiálů je vyrovnávána nižšími výrobními náklady a tedy i nižší tržní cenou uhlíkatých adsorbentů.

Analytický rozbor u vybraných vzorků karbonizátů

Pro nastavení aktivačních podmínek byl proveden analytický rozbor u vzorků karbonizátů na katedře analytické chemie a zkoušení materiálů VŠB-TUO. Důležité je zejména stanovení obsahu alkalických kovů a kovů alkalických zemin v popelu ze vzorků karbonizátů. Tyto kovy katalyzují aktivační reakce, proto je velmi důležité znát jejich obsah v aktivovaných materiálech. Tabulka 9 uvádí výsledky zkoušek analytického rozboru pro vybrané vzorky karbonizátů.

Tabulka 9 Výsledky analytického rozboru vzorků

Analyt	Jednotka	Piliny (karboniz. při 500 °C)	Piliny (karboniz. při 600 °C)	Směsná biomasa ze zeměd. výroby (karboniz. při 500 °C)	Směsná biomasa ze zeměd. výroby (karboniz. při 600 °C)	MBM (karboniz. při 500 °C)	MBM (karboniz. při 600 °C)
Na ₂ O	% hmot.	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MgO	% hmot.	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,72	< 0,2	< 0,2
Al ₂ O ₃	% hmot.	< 0,1	< 0,1	3,47	3,53	< 0,2	< 0,2
SiO ₂	% hmot.	0,18	0,28	31,4	29,9	0,32	0,22
P ₂ O ₅	% hmot.	< 0,05	0,03	3,15	3,25	17,8	16,6
SO ₃	% hmot.	0,10	0,15	2,09	1,96	< 0,02	0,07
K ₂ O	% hmot.	0,20	0,21	3,86	3,98	0,81	0,84
CaO	% hmot.	0,37	0,44	9,01	9,01	32,2	31,4
TiO ₂	% hmot.	0,01	0,01	0,27	0,27	0,01	0,01
MnO	% hmot.	0,08	0,08	0,12	0,12	0,003	0,003
Fe ₂ O ₃	% hmot.	0,11	0,15	3,49	3,74	0,27	0,30

Poznámka:

Rozbory byly provedeny pouze u vzorků karbonizátů; příprava vzorku z původní hmoty by byla velmi náročná (potřeba dokonalého spálení až 150 g původní hmoty, aby se získalo 5-6 g popela, což odpovídá potřebnému množství pro analytický rozbor).

6.6.3 Aktivační zkoušky připravených karbonizátů

Na základě stanovení jodového adsorpčního čísla a specifického povrchu byl vybrán karbonizát ze smíšených pilin, který vykazoval nejlepší adsorpční schopnosti (tj. smíšené piliny zpracované na konečnou teplotu 700 °C). Rovněž byl vybrán karbonizát z MBM (tj. MBM karbonizovaná na konečnou teplotu 600 °C). U těchto karbonizátů byla provedena

fyzikální aktivace vodní párou v aktivačním zařízení, jehož základ tvořila ocelová retorta. Na dno retorty byla umístěna navážka (cca 5 g) karbonizátu směsných pilin, případně MBM, která byla zahřívána za nepřístupu vzduchu na požadovanou aktivační teplotu. Do retorty byl nepřetržitě přiváděn dusík, aby se zabránilo případné oxidaci. Jakmile bylo dosaženo teploty aktivace, přívod dusíku byl odstaven a na vstup retorty byl přiveden zdroj vodní páry. Vodní pára byla získávána z varné baňky s izolovanou hadicí (kterou se přiváděla vodní pára do retorty), umístěné v topném hnízdě. Varná baňka byla rovněž opatřena skleněnou trubicí pro vyrovnávání tlaku. Reakční zplodiny byly odváděny do digestoře. Teplota v aktivačním zařízení byla snímána termočlánkem (Ni-CrNi). Vzorky karbonizátu směsných pilin, případně MBM byly aktivovány při teplotách 700 a 800 °C po dobu 30 minut. Po ukončení doby aktivace byl opět přiveden na vstup dusík (přívod vodní páry byl odstaven) a pec se nechala vychladnout.

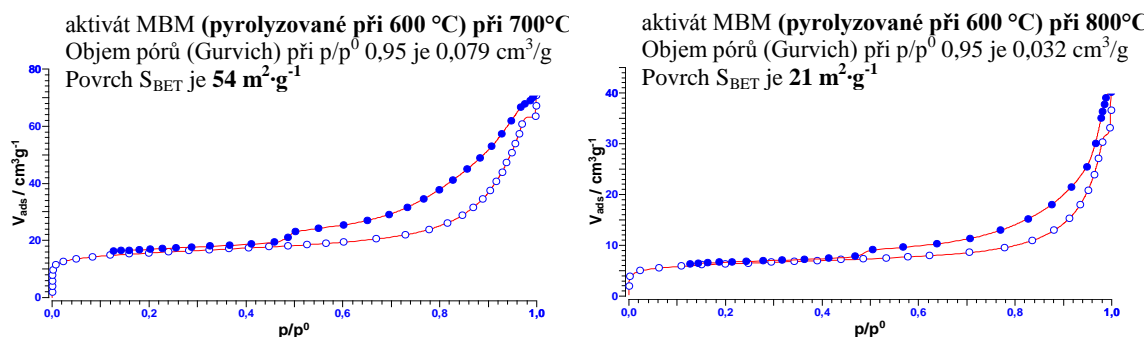
6.6.4 Posouzení kvality vyrobených aktivátů

U výsledného materiálu (aktivátu) byla ověřena míra adsorpční schopnosti metodou stanovení jodového adsorpčního čísla a stanovení měrného povrchu (S_{BET}). Podmínky tepelného zpracování a výsledky vyhodnocení adsorpční schopnosti u vybraných aktivátů jsou uvedeny v tabulce 10.

Naměřené výsledky ve svém souhrnu ukazují zvýšení adsorpčních schopností u vzorků MBM a dřevních pilin, aktivovaných vodní párou při teplotě 700 °C. Výsledné hodnoty měrného povrchu v případě použití masokostní moučky po aktivaci (při teplotě 700 °C) vodní párou dosahovaly $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, v případě použití dřevních pilin po aktivaci (při teplotě 700 °C) $404 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorpční izotermy dusíku u aktivátů MBM jsou znázorněny na obr. 23. Ostatní grafická znázornění jsou uvedena v Příloze č. 3.

Tabulka 10 Charakteristika výsledných aktivátů

Aktivát	Teplota aktivace [°C]	Čas aktivace [min]	Navážka vzorku [g]	Hmotnost vzorku po aktivaci [g]	Hodnota opalu [%]	Spotřeba vody [g]	I [mg·g ⁻¹]	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	Vlhkost W ^a [%]
^a MBM	700	30	5,00	3,74	25	148,9	115	54	6,76
^b MBM	800	30	5,05	3,20	36	153,0	80	21	6,94
^c dřevní piliny smíšené	700	30	5,00	3,75	26	150,2	323	404	1,98
^c dřevní piliny smíšené	800	30	5,00	3,26	35	147,3	261	310	2,21
^d ořechové skořápky	900	20	10,00	5,30	47	88,2	662	916	2,81
^d ořechové skořápky	900	10	10,00	7,8	22	52,4	549	595	2,66
^d ořechové skořápky	1000	20	10,00	3,3	67	124,0	639	805	2,88
^e kukuřičné klasy	900	20	10,00	4,1	59	77,9	127	45	2,60

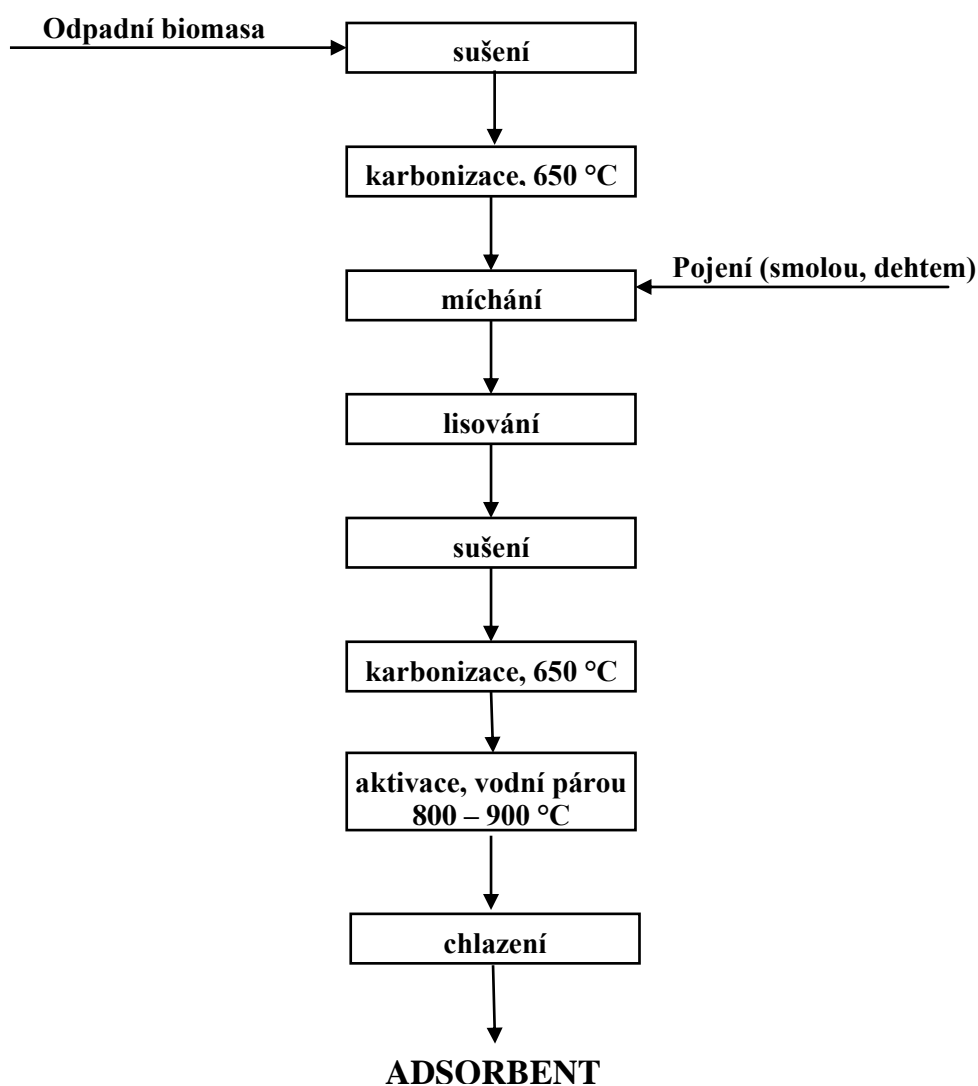
Poznámky:^a MBM karbonizovaná při teplotě 600 °C, po aktivaci při teplotě 700 °C^b MBM karbonizovaná při teplotě 600 °C, po aktivaci při teplotě 800 °C^c dřevní piliny smíšené karbonizované při 700 °C^d ořechové skořápky karbonizované při 700 °C^e kukuřičné klasy karbonizované při 700 °C**Obr. 23 Adsorpční izotermy aktivátů MBM**

Dosavadní výsledky nasvědčují skutečnosti, že v principu lze využít odpadní biomasy k přípravě levných adsorbentů, tzv. „na jedno použití“. Vzhledem k případné velmi nízké ceně (odpad) by se tento materiál měl podrobit zkouškám na zachycení kationtů těžkých kovů, případně některých organických sloučenin.

6.7 Poloprovozní karbonizační zkoušky s využitím procesu aglomerace

6.7.1 Příprava karbonizátu pojením

Poloprovozní měření bylo uskutečněno ve společnosti ZSNP VUM, s.r.o. Žiar nad Hronom (Slovenská republika). Výskum uhlíkatých materiálů (VUM), který se zabývá výrobou a prodejem různých druhů uhlíkatých materiálů (příkladně kalcinovaného antracitu, smolného koksu aj.), umožnil provést výzkumné práce. Především se jednalo o proces pojení vzorků a provedení karbonizačních zkoušek v poloprovozních zařízeních, kterými je ústav vybaven. Schéma navrženého programu s využitím možnosti provedení pojení vzorků smolou a dehtem uvádí obr. 24.



Obr. 24 Schéma výroby adsorbentu z odpadní biomasy s využitím možnosti aglomerace

Tepelné zpracování vybraných druhů odpadní biomasy proběhlo za nepřístupu vzduchu v elektricky otápěné stacionární peci (obr. 25). Při každém pokusu byla nejprve vsunuta retorta naplněná surovinou (obr. 26) a poté byla pec vyhřátá na požadovanou teplotu. K zamezení případné oxidace bylo víko retorty v peci ještě zasypano koksem. Tepelné zpracování vstupních surovin proběhlo na konečnou teplotu 650 °C, s rychlostí ohřevu 3 °C/min a s časovou prodlevou 10 minut po dosažení konečné teploty. Během procesu karbonizace byla snímána a zaznamenávána teplota ohřevu pomocí termočlánků typu K (NiCr-Ni), umístěných jednak uvnitř retorty a jednak uvnitř pece. Po ukončení karbonizace se nechala pec vychladnout a výtěžky tuhých produktů byly zváženy.



Obr. 25 Elektrická pec



Obr. 26 Retorta (11x11x17 cm, 12x12x35 cm)

Tabulka 11 Výtěžky tuhých produktů karbonizace

Karbonizát	Hmotnost navážky	Výtěžek		Hustota	T _p	T _r
	[g]	[g]	[%]	[kg.m ⁻³]	°C	
Bukové hobliny	409	99	24,2	99	600	636
Bukové hobliny	497	126	25,4	126	526	576
Bukové hobliny	887	220	24,8	220	600	624
Bukové hobliny	1013	259	25,6	259	600	624
Smrkové hobliny	1372	316	23,0	316	624	648
Smrkové hobliny	1362	298	21,9	298	612	648
Smrkové hobliny	1385	314	22,7	314	596	600
Smrkové hobliny	1339	288	21,5	288	612	624
MBM	3596	1537	42,7	537	575	624
MBM	1317	523	39,7	523	600	612

Pozn.: T_p teplota uvnitř pece, T_r teplota uvnitř retorty

Výtěžky tuhých produktů karbonizace jsou uvedeny v tabulce 11. Rovněž byla provedena technická analýza karbonizátů, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12 Technická analýza karbonizovaných vzorků

Karbonizát	Jednotka	Vlhkost W ^a	Popel A ^d	Prchavá hořlavina V ^d
Masokostní moučka (MBM)	[%hm.]	0,4	60,9	10,9
smrkové hobliny	[%hm.]	0,4	1,7	5,8
bukové hobliny	[%hm.]	0,9	2,2	6,6

Aglomerační proces

Aby bylo možno karbonizát použít jako surovinu pro aktivační proces výroby adsorbentů v rotační peci, je nutné jej nejdříve aglomerovat. Aglomerace karbonizátu se provádí jeho smícháním s vhodným pojidlem a následným lisováním směsi do válcového tvaru výlisku. Cílem aplikované aglomerační technologie bylo vyrobit výlisky karbonizátů s pojidlem o dostatečně vysoké pevnosti.

Charakteristika vstupních surovin

Před provedením pojení karbonizátu byly všechny vzorky umlety pod 0,5 mm. Granulometrickou analýzu uvádí tabulka 13.

Jako pojidlo bylo použito:

- Smola S-70 Polsko
- HB Dehet (ocelářský) Deza, a.s.

Tabulka 13 Granulometrická analýza

Karbonizát		Frakce zrna mm				
		0-0,071	0,071-0,125	0,125-0,25	0,25-0,5	>0,5
Bukové hobliny	g	32,3	29,2	54,9	56,9	2,1
	%	18,4	16,7	31,3	32,4	1,2
Smrkové hobliny	g	55,9	16,7	29,8	47,6	0
	%	37,3	11,1	19,9	31,7	0
MBM	g	26,1	19,8	38,3	54,9	64,4
	%	12,8	9,7	18,8	27,1	31,6

Analýza použitého dehtu a smoly byla provedena v závodě DEZA, a.s. Výsledky analýzy uvádí tabulka 14.

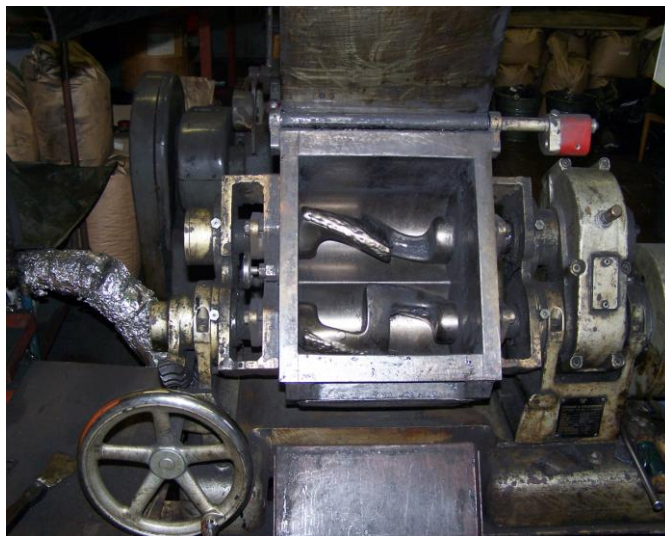
Tabulka 14 Analýza použitého dehtu a smoly

Charakteristika	Jednotka	Dehet	Smola
Elementární analýza:			
C	% hm.	93,0	94,0
H	% hm.	5,2	4,3
N	% hm.	1,3	1,3
S	% hm.	0,3	0,3
O dopočtem	% hm.	0,2	0,1
Obsah vody	% hm.	0,2	-
Obsah popela	% hm.	0,1	0,1
Teplota vzplanutí Conradson	°C	158	-
Teplota měknutí Mettler	°C	-	90,1
Koksový zbytek Alcan	% hm.	32,1	51,2
Látky nerozpustné v toluenu	% hm.	10,1	27,6
Látky nerozpustné v chinolinu	% hm.	2,0	6,8
Obsah kovů Na	ppm	112	139
K	ppm	6	11
Ca	ppm	33	119

Pojení karbonizátu

Pojení dehtem, respektive smolou probíhalo za vyšších teplot (z důvodu snížení viskozity). Mísicí zařízení bylo vytemperováno na teplotu cca 70 °C. Pláštěm mísicího zařízení proudí voda, která zahřívá žlab na požadovanou teplotu, proti sobě se otáčejí 2 míchací ramena tvaru Z, ramena jsou poháněna elektromotorem a zajišťují tak účinné promísení obsahu. Mísicí zařízení firmy Werner&Pfleiderer je znázorněno na obrázku 27. Materiál se nechal zamíchat a ohřát na požadovanou teplotu, poté byl přiveden vyhřátý dehet, promíchávání materiálu trvalo asi cca 20 minut. Pro smolu bylo použito vyšší teploty. Mísicí zařízení společně s materiálem bylo vytemperováno na teplotu přibližně 150 °C, poté byla přivedena vyhřátá smola přibližně na teplotu cca 115 °C.

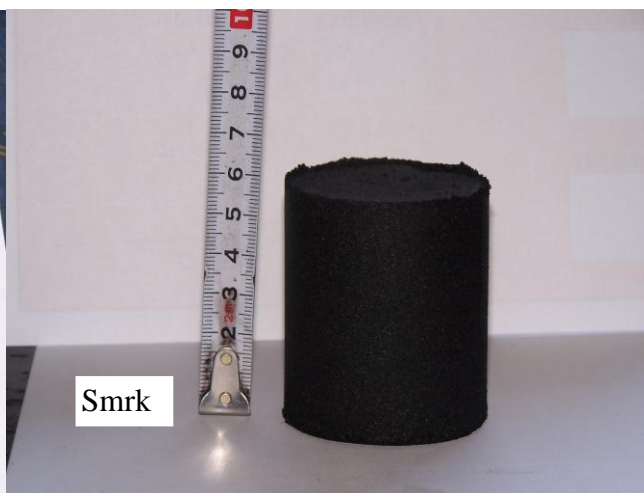
Po dokonalé homogenizaci materiálu s pojídlem byla směs vložena do válcové formy (obr. 28), která byla předem vymazána silikonovým gelem k zamezení lepení na povrchu. Na materiál bylo působeno pýchovacím závažím o hmotnosti 8 kg s výškou pádu 8,25 cm a s počítadlem úderů. Byly provedeny dvě pokusné zkoušky pevnosti materiálu, kdy na materiál bylo působeno 100 úderů. Po vyjmutí materiálu z nádoby se tento materiál nechal vysušit na vzduchu a následně v sušárně při 105 °C po dobu jedné hodiny (obr.29).



Obr. 27 Mísicí zařízení firmy Werner&Pfleiderer



Obr. 28 Pěchovací zařízení, válcové formy



Obr. 29 Pojené karbonizáty

Bylo zjištěno, že i po přidavku dehtu (až 33 % hm.) tento materiál nebyl stále schopen se spojit v jeden kus. Proto se přešlo na použití smoly jako vhodnějšího pojidla. Výhoda použití smoly při pojení spočívá v tom, že je za normální teploty tuhá a výlisky po vytvarování mají již vyšší pevnost.

Po vychladnutí všech směsí a následném vytvarování materiálu se výlisky nechaly uležet jeden den a poté byly opětovně karbonizovány v elektricky vyhřívané stacionární peci při teplotách 650 °C. Výsledné hodnoty úbytku po karbonizaci uvádí tabulka 15. Výsledné karbonizáty po zchlazení byly rozdrčeny na čelistovém drtiči a roztříděny na 2 třídy velikosti 1 - 4 mm a 4 - 8 mm. Vzhled vyrobených karbonizátů uvádí obrázek 30.



Buk + dehet (33,0 % hm.)



MBM + smola (15,0 %hm.)



Smrk + smola (33,6 hm%)



MBM + smola (17,6 %hm.)

Obr. 30 Vzhled vyrobených poloproduktů (karbonizátů)

Tabulka 15 Hmotnostní úbytek po karbonizaci

Karbonizát	Konečná teplota karbonizace [°C]	Úbytek po karbonizaci (%hm.)	Vlhkost, W ^a (%hm.)	Úbytek přepočtený na bezvodý stav (%hm.)
Bukové hobliny + dehet (30,0 % hm.)	650	16,4	2,4	14,0
Smrkové hobliny + smola (33,6 %hm.)	650	13,0	2,1	11,0
MBM + smola (15,0 %hm.)	650	13,1	1,8	11,3
MBM + smola (17,6 % hm.)	650	13,8	2,4	11,3

6.7.2 Posouzení kvality karbonizátu z pohledu jeho adsorpčních schopností

Byly stanoveny a vyhodnoceny adsorpční schopnosti získaných vzorků karbonizátů. U pojených karbonizátů bylo stanoveno jodové adsorpční číslo, měrný povrch (S_{BET}), objem pórů a sytná hmotnost. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce 16. Jednotlivé tvary adsorpčních izoterem dusíku u pojených karbonizátů jsou graficky znázorněny v Příloze č 4.

Tabulka 16 Základní vlastnosti vyrobených karbonizátů

Karbonizát	Zrnitost [mm]	Jodové číslo [mg.g ⁻¹]	S_{BET} [m ² .g ⁻¹]	Objem pórů [cm ³ .g ⁻¹]	Sytná hmotnost [g.dm ⁻³]
Bukové hobliny + dehet (30,0 % hm.)	4 – 8 1 - 4	27	9	0,01	274 292
Smrkové hobliny + smola (33,6 %hm.)	4 – 8 1 - 4	48	122	0,06	275 285
MBM + smola (15,0 %hm.)	4 - 8	31	2	0,002	588
MBM + smola (17,6 % hm.)	4 - 8	27	2	0,004	592

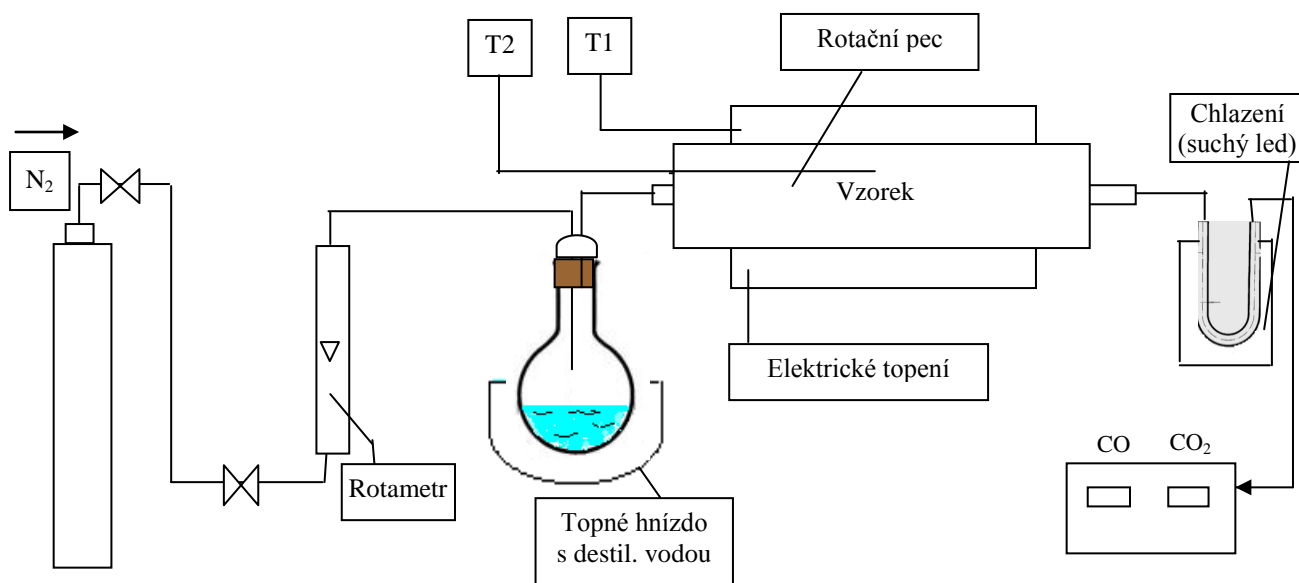
6.7.3 Aktivace pojených karbonizátů v rotační peci

Posledním technologickým postupem výroby adsorbentu byla aktivace poloproduktu (pojených karbonizátů o třídách velikostí 1 - 4 mm a 4 - 8 mm) vodní párou, která byla

prováděna v rotační elektricky ohřívěné peci, znázorněné na obrázku 31. Aktivační aparatura pro realizaci aktivačních zkoušek byla poskytnuta na VŠCHT v Praze, kde rovněž bylo umožněno provést vlastní experimentální měření. Schéma aktivační aparatury znázorňuje obrázek 32.



Obr. 31 Aktivační aparatura



Obr. 32 Schéma aktivační aparatury

U karbonizátu byla provedena fyzikální aktivace vodní párou v aktivačním zařízení. Do rotační pece byla vložena navážka karbonizátu v množství cca 50 až 80 g. Byl nastaven teplotní program, zahrnující lineární vzrůst teploty. Pracovní prostor byl nepřetržitě promýván dusíkem, aby se zabránilo případné oxidaci vzorku. Jakmile bylo dosaženo požadované teploty aktivace, byla do procházejícího inertního plynu přivedena vodní pára a teplota vzorku v peci byla neustále udržována na konstantní teplotě. Vodní pára byla získávána z varné baňky s izolovanou hadicí (kterou se přiváděla vodní pára do pece), umístěné v topném hnízdě. Reakční zplodiny byly odváděny do digestoře. Teplota v aktivační peci byla snímána termočlánkem Ni-NiCr. Po ukončení doby aktivace byl přívod vodní páry odstaven a pec s reaktorem se nechala vychladnout. U výsledného materiálu (aktivátu) byla ověřena míra sorpční schopnosti stanovením jodového čísla I a stanovení měrného povrchu S_{BET} .

Podmínky aktivace:

- ❑ rychlost vzestupu teploty: 20 °C/min,
- ❑ rychlost otáček pece: 3 ot./min,
- ❑ průtok inertního plynu (N_2): 100 dm³/hod,
- ❑ konečná teplota aktivace – proměnlivá - 750, 800 °C, 850 °C,
- ❑ doba setrvání na konečné hodnotě aktivace – proměnlivá – 50 až 360 min,
- ❑ spotřeba destilované vody – proměnlivá – cca 0,7 až 2,1 kg

Tímto postupem byly provedeny aktivační zkoušky u pojených poloproduktů. Podmínky tepelného zpracování a výsledky hmotnostních úbytků vzorků způsobených termickou aktivací jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17 Podmínky provedených aktivačních zkoušek a hmotnostní úbytky vzorků

Aktivát	Teplota aktivace [°C]	Doba aktivace [min.]	Zrnitost [mm]	Sypná hmotnost karbonizátu [g.dm ⁻³]	Navážka [g]	Hmotnost po aktivaci [g]	Úbytek po aktivaci [%]	Sypná hmotnost aktivátu [g.dm ⁻³]	Spotřeba destilované vody [kg]
Buk + dehet (30%)	800	150	4-8	273,6	59,2	40,0	32,4	245	0,72
			1-4	291,6	47,4	27,0	43,1	215	0,77
Buk + dehet (30%)	800	240	4-8	273,6	50,2	34,7	30,9	260	1,22
Buk + dehet (30%)	850	240	4-8	273,6	50,2	7,9	84,4	249	0,96
Smrk + smola (33%)	800	150	4-8	275,1	64,6	50,3	22,2	248	0,75
			1-4	285,3	52,1	36,5	30,0	254	0,79
Smrk + smola (33 %)	750	50	4-8	275,1	64,1	58,5	8,6	271	-
Smrk + smola (33%)	800	240	4-8	275,1	52,5	37,2	29,2	234	1,24
Smrk + smola (33%)	850	300	4-8	275,1	52,5	37,9	27,8	214	1,63
Smrk + smola (33%)	850	360	4-8	275,1	26,3	13,5	48,8	218	2,08
MBM + smola (15 %)	800	150	4-8	588,4	75,7	47,8	36,9	758	0,82
MBM + smola (18 %)	800	150	4-8	591,5	78,8	54,7	30,6	613	0,74

6.7.4 Posouzení kvality vyrobených aktivátů

Vyrobené vzorky aktivátů byly podrobeny testování pórovité struktury. Především šlo o:

- stanovení měrného povrchu, adsorpčního objemu a distribuce velikostí pórů pomocí měření adsorpční a desorpční isotermy dusíku
- stanovení jodového čísla
- stanovení mechanické pevnosti aktivátů.

Příprava vzorku před měřením

Před provedením testů byl vzorek sušen v sušárně při teplotě 200° C po dobu 1 hodiny. Poté byl použit k testování.

Testování pórovité struktury vyrobených vzorků na přístroji COULTER SA 3100

Při testování byl vzorek adsorpčního materiálu přesně odvážen a umístěn do speciální nádoby, ve které byl zahříván na 150 °C za vysokého vakua po dobu 60 minut. Po odplynění byl vzorek v nádobce znovu zvážen a nádoba byla zapojena do měřicího portu přístroje a ponořena do kapalného dusíku. Vzorek byl následně znovu evakuován do vysokého vakua. Po evakuaci byly do nádoby připouštěny z dávkovacího zařízení po krocích přesně odměřené objemy plynného dusíku. Po každém kroku byl změřen rovnovážný tlak a z něj pak vypočítáno adsorbované množství dusíku. Daným postupem byla proměřena nejdříve adsorpční isoterma dusíku při teplotě jeho varu (-196 °C) v rozmezí relativního tlaku dusíku 0 až 0,95. Poté byla proměřena desorpční isoterma za stejných podmínek. Snižování tlaku v nádobce se vzorkem bylo prováděno krokovým odsáváním známých objemů plynného dusíku z tohoto prostoru. Získané výsledky měření jsou obsahem protokolu o měření, který ve zkrácené verzi tvoří Přílohu 5 disertace.

Z výsledků provedených testů byly vybrány nejdůležitější parametry, které charakterizují adsorpční schopnost testovaného vzorku adsorbentu. Získané výsledky spolu s hodnotami jodového čísla, měrného povrchu a mechanické pevnosti vyrobených adsorbentů uvádí následující tabulka 18. Tabulka 19 pak shrnuje nejlepší dosažené výsledky připravených adsorbentů, získaných karbonizací, pojením a aktivací odpadní biomasy.

Tabulka 18 Základní vlastnosti aktivátů

Aktivát	Teplota aktivace [°C]	Doba aktivace [min.]	Zrnitost [mm]	Jodové číslo [mg·g ⁻¹]	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	Objem pórů V _m [cm ³ ·g ⁻¹]	Obsah vody [%]	Obsah popela [%]	Obsah prchavé hořlaviny [%]	Pevnost před aktivací [N]	Pevnost po aktivaci [N]
Buk + dehet (30%)	800	150	4-8 1-4	-	183 296	0,18 0,34	2,30 2,05	2,6 3,5	8,0 4,9	37,5 11,8	32,2
Buk + dehet (30%)	800	240	4-8	-	332	0,37	2,46	4,3	7,8	37,5	29,4
Buk + dehet (30%)	850	240	4-8	311	396	0,32	3,23	4,91	2,9	37,5	nelze změřit
Smrk + smola (33%)	800	150	4-8 1-4	-	362 280	0,30 0,22	1,71 1,93	1,6 1,7	6,0	55,7 17,2	41,7
Smrk + smola (33 %)	750	50	4-8	-	69	0,04	2,12	1,5	8,1	55,7	78,7
Smrk + smola (33%)	800	240	4-8	-	397	0,33	2,38	2,0	4,3	55,7	73,9
Smrk + smola (33%)	850	300	4-8	-	354	0,25	1,96	2,6	3,2	55,7	nelze změřit
Smrk + smola (33%)	850	360	4-8	643	812	0,83	2,31	2,2	2,9	55,7	nelze změřit
MBM + smola (15 %)	800	150	4-8	28	18	0,02	1,69	57,4	6,5	51,8	19,1
MBM + smola (17,6 %)	800	150	4-8	-	5	0,01	1,88	56,7	5,3	97,8	32,5

Tabulka 19 Změny adsorpčních schopností vzorků při jednotlivých krocích úpravy odpadní biomasy na adsorbent

Vzorek	Jodové číslo [mg·g ⁻¹]	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	Objem pórů V _m [cm ³ ·g ⁻¹]
Bukové hoblíny	-	3	0,01
Karbonizát buk	-	358	0,17
Karbonizát buk + dehet	27	9	0,01
Aktivát buk + dehet (doba aktivace 4 hodin)	311	396	0,32
Smrkové hoblíny	-	2	0,003
Karbonizát smrk	245	272	0,16
Karbonizát smrk + smola	-	122	0,06
Aktivát smrk + smola (doba aktivace 6 hodin)	643	812	0,83
Karbonizát masokostní moučka (MBM)	65	21	0,03
Karbonizát masokostní moučka (MBM) + smola	27	2	0,01
Aktivát masokostní moučka (MBM) + smola (doba aktivace 3 hodiny)	-	18	0,02

6.8 Testování připravených adsorbentů k dočišťování fenolčpavkových vod

6.8.1 Vliv adsorpce v závislosti na teplotě promíchávání fenolčpavkové vody s adsorbentem

Vybrané vzorky adsorbentů připravených z odpadní biomasy, které vykazovaly nejlepší adsorpční schopnosti, byly dále zkoušeny na odpadních fenolčpavkových (FČV) vodách. Byl studován vliv adsorpce stanovovaných látek v závislosti na teplotě promíchávání fenolčpavkové vody s adsorbentem po dobu jedné hodiny.

Nejvýznamnější škodlivinou ve FČV jsou fenoly, které se v tocích postupně rozkládají a odčerpávají z vody rozpuštěný kyslík. Kromě toho toxicky působí na vodní organismy a již velmi malé koncentrace fenolů ve vodách znemožňují jejich využití pro vodárenské účely.

Další významné znečištění představuje amoniak, který působí toxicky na vodní organismy. Při jeho biologické oxidaci je z vody odčerpán kyslík a vznikají nežádoucí dusičnany. Ty způsobují druhotné znečištění vody přemnožováním vodních řas a jiných zelených organismů.

Analytické stanovení fenolů

Princip metody spočívá ve stanovení jednosytných fenolů od znečištěnin destilací s následným spektrofotometrickým stanovením po reakci s 4-aminoantipyrinem (4-AAP) při pH $10 \pm 0,2$ v přítomnosti hexakynoželezitanu draselného za vzniku antipyrinových barviv [58]. Pro stanovení fenolů bylo použito normy ČSN 83 05 30 [90].

Stanovení celkového amoniaku

Metoda je založena na oddělení amoniaku ze zalkalizovaného vzorku destilací a zachycením v předloze do roztoku kyseliny borité s indikátorem. V destilátu se stanoví amonné ionty titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové [58]. Pro stanovení amoniaku bylo použito normy ČSN 83 05 30 [90].

Stanovení CHSK dichromanem draselným ($CHSK_{cr}$)

Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku vody dichromanem draselným v silně kyselém prostředí kyseliny sírové při dvouhodinovém varu. Množství dichromanu draselného spotřebovaného na oxidaci organických látek se po

ukončení oxidace zjistí odměrným stanovením, a to titrací odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin [58], [91].

Nejvýznamnější hodnoty výsledků uvádí tabulka 21. Tabulka 20 charakterizuje původní hodnoty ukazatelů FČV před provedením procesu adsorpce.

Tabulka 20 Charakteristika FČV před adsorpcí

vzorek	Fenoly [mg·l ⁻¹]	NH ₄ ⁺ [mg·l ⁻¹]	CHSK _{Cr} [mg·l ⁻¹]
FČV z koksovy Svoboda	720	255	3283

Tabulka 21 Vyjádření adsorpce stanovených látek s použitím různých druhů adsorbentů v závislosti na teplotě promíchávání

vzorek	m [g]	T [°C]	V _{FČV} [ml]	Fenoly % zachycení		NH ₄ ⁺ [mg·l ⁻¹]	CHSK _{Cr} [mg·l ⁻¹]
Aktivát buk + dehet (připravován pojením a aktivací 4 hod.)	1,0067	26	35	77	89	153,2	909
	1,0060	45-50	35	43	94	44,7	556
Aktivát smrk + smola (připravován pojením a aktivací 6 hod.)	1,0002	26	35	10,6	98,5	175	503
	1,0015	45-50	35	1,88	99,7	137	303
Aktivát masokostní moučka (karbonizovaná při teplotě 600°C aaktivována 30 min. při teplotě 700 °C)	1,0005	26	35	489	32	199	2424
	1,0013	45-50	35	438	39	99	2222
Ořechové skořápky karbonizovány při 700 °C	1,0030	26	35	548	24	184,7	2323
	1,0236	45-50	35	262	64	144,3	1010
Ořechové skořápky aktivovány při teplotě 900 °C, 20 minut	1,0142	26	35	57	92	170	657
	1,0169	45-50	35	38	95	13,5	505
Komerční adsorbent MAC 6	1,0091	26	35	1,88	99,7	161	454,5
	1,0050	45-50	35	0,25	99,97	86	303

Za nejlepší adsorbenty u tohoto způsobu měření lze označit vzorky připravené z ořechových skořápek a ze smrku s přídavkem pojidla připravené karbonizací a aktivací vodní párou, u kterých došlo k 90 až 99% zachycení látek.

6.8.2 Modelování sorpce fenolů

Pro modelování sorpce fenolů pomocí adsorbentů byla použita výchozí koncentrace čistého fenolu (C₆H₆O) 1000 mg/l. Každý vzorek byl promíchán pomocí třepačky při 120 ot./min. a ve stanovených časech odebírán až do doby ustálení adsorpční rovnováhy a

odstředěn. Po celou dobu sorpce byla sledována teplota vzorku a byly zjištěny podmínky pro max. změnu teploty o 0,5 °C.

Postup modelování úbytku fenolu v čase

1. Byl namíchán roztok fenolu (C_6H_6O) o vstupní koncentraci přibližně 1000 mg/l. Přesné hodnoty vstupních koncentrací jsou patrné z hodnotících grafů a z tabulek Příloze 6.
2. Byl navážen vzorek adsorbentu. Jednotlivé navážky jsou patrné také z grafů a tabulek v příloze.
3. K navážce bylo přidáno 50 ml roztoku o vstupní koncentraci a dodrženy podmínky sorpce.
4. Byly odebírány vzorky roztoku ve stanovených časech až do doby ustálení rovnováhy a odstředěny.
5. Jednotlivé vzorky byly ředěny tak, aby koncentrace byla v rozsahu 0,01 až 5 mg/l (rozsah kalibračního grafu), vyhodnoceny a výsledek byl násoben faktorem zředění.

Postup modelování adsorpčních izoterem

1. Byl namíchán roztok o vstupní koncentraci přibližně 2500 mg/l, 2000 mg/l, 1500 mg/l, 1000 mg/l, 500 mg/l. Přesné hodnoty vstupních koncentrací jsou patrné z hodnotících grafů a z tabulek v příloze.
2. Byly naváženy vzorky připravených adsorbentů. Jednotlivé navážky jsou patrné z grafů a tabulek v příloze 6.
3. K navážce bylo přidáno 50 ml roztoku o vstupní koncentraci a dodrženy podmínky sorpce.
4. Po ukončení sorpce byly odebrány vzorky a odstředěny.
5. Jednotlivé vzorky byly ředěny tak, aby koncentrace byla v rozsahu 0,01 až 5 mg/l (rozsah kalibračního grafu), vyhodnoceny a výsledek násoben faktorem zředění.

Analytické stanovení fenolů

Princip metody

Pro stanovení fenolu byla použita metoda užívaná pro stanovení fenolu v laboratořích, jde o „Stanovení jednosytných fenolů po destilaci spektrofotometricky po reakci s 4-aminoantipyrinem (4-AAP)“, kterou jsem upravila.

Jednosytné fenoly, těkající s vodní parou reagují při pH $10,0 \pm 0,2$ s 4-aminoantipyrinem v přítomnosti hexakynoželezitanu draselného za vzniku červených antipyrinových barviv. Intenzitu vybarvení lze zvýšit extrakcí vybarveného vzorku do trichlormethanu. Minimální stanovitelná koncentrace je při vyhodnocení vodní fáze 0,01 mg/l fenolu, při použití extrakce do trichlormethanu je 0,002 mg/l.

Vzhledem k tomu, že jsem pro modelování sorpce použila jednosytný fenol a testy provedené na vodném výluhu adsorbentů obsah fenolů neprokázaly, destilaci jsem při stanovení vypustila.

Postup zkoušky

- Do 250 ml kádinky se odpipetuje 100 ml vzorku, který byl odstředěn a zředěn tak, aby jeho koncentrace fenolu ve vzorku nepřekročila 5 mg.l^{-1} .
- Ke 100 ml vzorku se přidá se 5 ml tlumivého roztoku a vše se promíchá.
- Přidají se 2 ml roztoku 4-AAP a po opětovném promíchání se přidají 2 ml roztoku hexakynoželezitanu draselného a směs se promíchá.
- Nejméně po 15 minutách od přidání hexakynoželezitanu draselného je měřena absorbance vzniklého zabarvení při vlnové délce $\lambda = 510 \text{ nm}$.
- Pro sestrojení kalibračního grafu byly připraveny standardní roztoky v rozsahu koncentrací od $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ do 5 mg.l^{-1} . Koeficient determinace byl 0,999. Hmotnostní koncentrace fenolů byla určena dle kalibrační křivky s přihlédnutím k ředění a objemu vzorku.

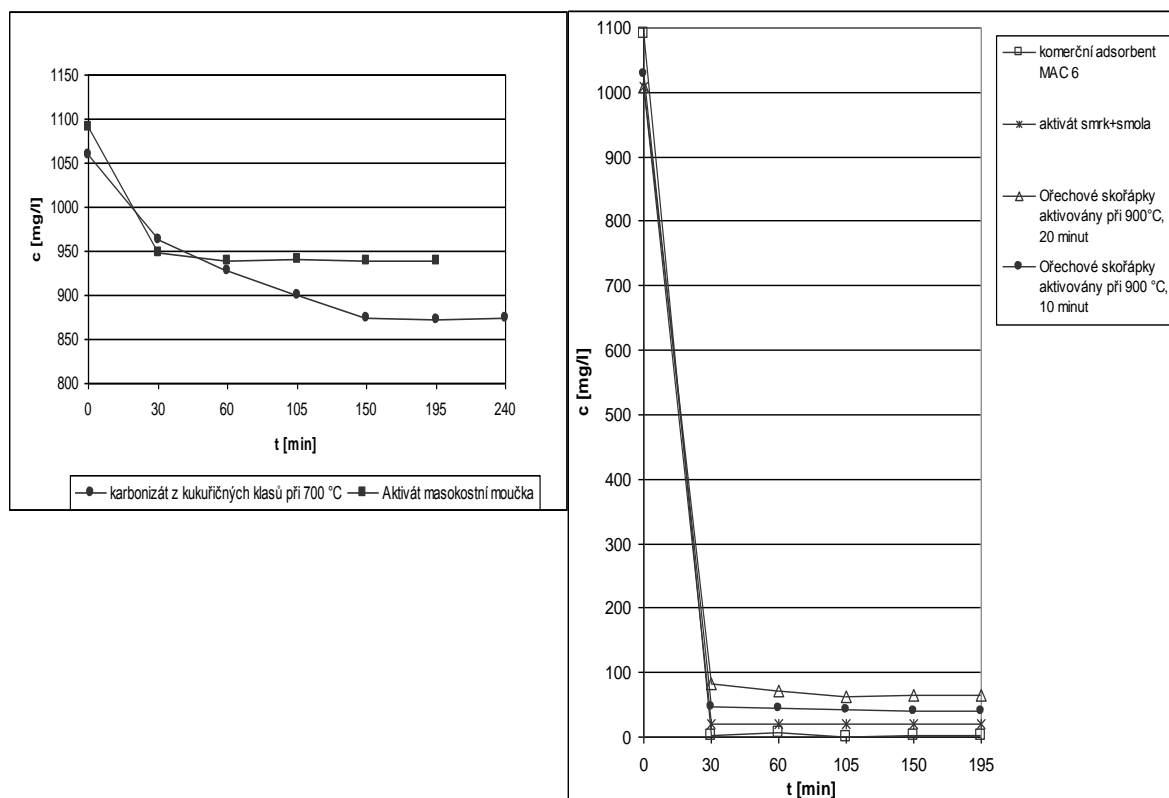
Vyhodnocení sorpce fenolu pro vybrané vzorky adsorbentů v závislosti na čase znázorňuje obr. 33. U některých vzorků dochází k ustavení rovnováhy již po 30. minutách.

U každého z připravených vzorků byla na základě měření sestrojena adsorpční izoterma. Regrese byla provedena podle rozšířené Langmuirovy izotermy:

$$a = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot ck^{1-k_3}}{1 + k_2 \cdot ck^{1-k_3}} \quad (6.3)$$

Vyhodnocení sorpce fenolu pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy pro nejlépe vyhodnocené vzorky adsorbentů znázorňuje obr. 34.

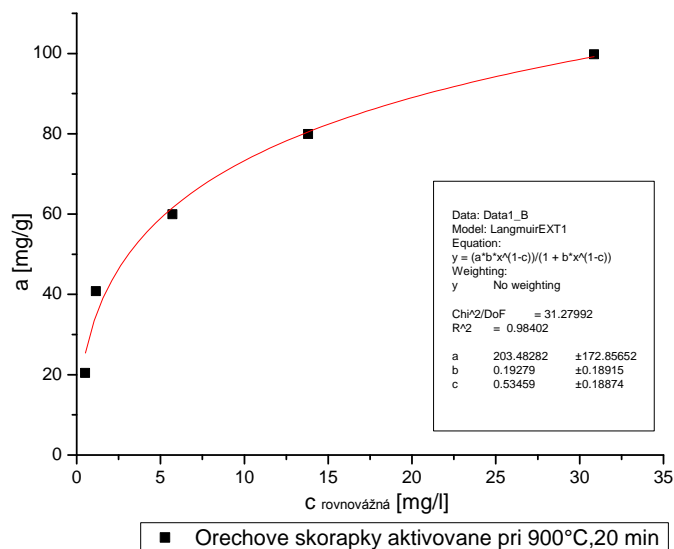
Z obrázků 33 a 34 je patrné, že připravené adsorbenty z ořechových skořápek a adsorbenty připravené ze smrku s přidávkou pojidel mají vynikající adsorpční schopnosti. Výsledné hodnoty připravených adsorbentů z odpadní biomasy jsou tak srovnatelné s drahým komerčním adsorbentem. Provedené experimenty tak prokázaly použitelnost připravených adsorbentů z odpadní biomasy při odstraňování vybraných látek ze znečištěných vod.



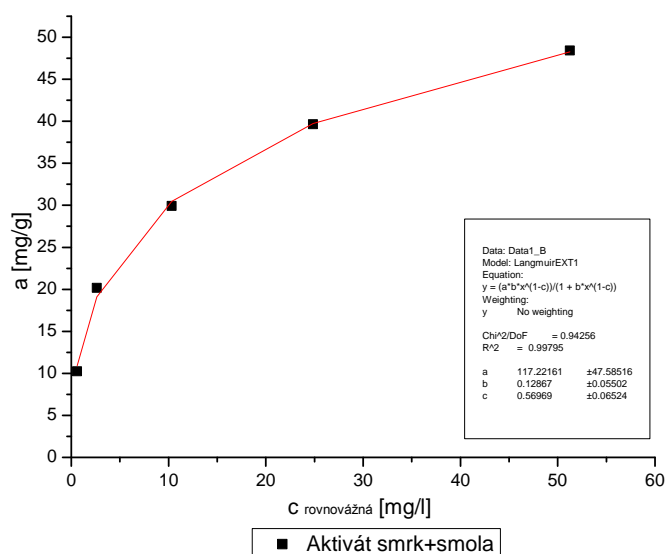
Obr. 33 Vyhodnocení závislosti koncentrace fenolu v čase pro různé druhy adsorbentů

Podmínky: teplota=25±0,5 °C, c₀ fenolu cca 1000mg/l, navážka vzorku adsorbentu 1±0,001 g, k navážce bylo přidáno 50 ml roztoku fenolu o vstupní koncentraci.

a)



b)



Obr. 34 Vyhodnocení sorpce fenolu pomocí Langmuirovy izotermy

Poznámka: v tabulce jsou rovněž uvedeny parametry regresní křivky dle Langmuira pro izotermy vzorků

7 DISKUSE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

Předložená disertační práce je věnována problematice materiálového využití odpadní biomasy. Zabývá se především přípravou adsorbentů z odpadních materiálů, a to jednak bez a jednak s pomocí aglomeračních postupů, jejím zpracováním na materiály s vysokou adsorpční schopností, které by bylo možno uplatnit při čištění odpadních vod.

Pro přípravu adsorbentů byla nejprve sestavena vzorková základna, kterou tvořily různé druhy odpadní biomasy: masokostní moučka, dřevní piliny smíšené, směs kůry a dřevních pilin, směsná biomasa ze zemědělské výroby, smrkové hobliny, bukové hobliny, skořápky vlašských ořechů a kukuřičné klasy. Především se jednalo o odpady vyskytující se v ČR, které v současné době nejsou dostatečně využívány a provádí se pouze jejich likvidace spaláním. U těchto vstupních surovin byla provedena technická a elementární analýza (viz tabulka 4). Dále byly vzorky hodnoceny metodou termické analýzy. Z termogravimetrických křivek vyplývají následující významné závěry:

- Při ohřevu s řízeným vzestupem teploty do 1000 °C bylo zjištěno, že v rámci celé skupiny testovaných vzorků se úbytek hmotnosti pohyboval v rozmezí 53 – 91 %.
- Nejmenší úbytky hmotnosti byly z důvodu vysokého obsahu popelovin zjištěny u vzorků masokostní moučky a směsné biomasy ze zemědělské výroby (53-65 %), největší naopak u vzorků ořechových skořápek a kukuřičných klasů (83-91 %).
- Změna rychlosti ohřevu v rozsahu 3 – 30 °C.min⁻¹ u vzorku „MBM“ nevedla k pozorovatelné změně celkové konverze ani tvaru naměřených křivek. Můžeme odvodit, že co se týče primární dekompozice daného materiálu, aktivací energie klesá s rostoucí rychlostí ohřevu, stejně tak se posunují hodnoty max. rychlosti reakce k vyšším hodnotám. Rozdíly úbytků hmotnosti jsou dány pravděpodobně částečnou heterogenitou vzorku. Teoreticky by zde měla být závislost úbytku na rychlosti ohřevu.
- Vzorek „ořechové skořápky“ byl homogenizován rozemletím v achátové misce na zrnitost použitelnou pro měření TG/DTG křivek. Z křivek DTG je patrné, že u

vzorku dochází k oxidaci ve dvou fázích, odtud dvě teploty maximální rychlosti oxidace.

- Vzorek „kukuřičné klasy“ i po intenzivním pomletí vykazoval stále známky jisté heterogenity, která mohla dané výsledky zkreslit. Zde opět dochází u tohoto vzorku k oxidaci ve dvou fázích, odtud dvě teploty maximální rychlosti oxidace. Tento jev nebyl blíže zkoumán.
- Z křivek termogravimetrie všech vzorků lze odvodit, že vstupní suroviny jsou velmi snadno rozložitelné, a to již při relativně nízkých teplotách. Rovněž při nízkých rychlostech ohřevu vzorků je průměrná hodnota aktivační energie (entalpie) podstatně nižší. *Na základě této analýzy bylo rozmezí experimentálních teplot karbonizační pece zvoleno na 400 °C – 700 °C a rychlost ohřevu na 3 °C/min.*

Byly zvoleny dva nezávislé experimentální přístupy, které na sebe jednak časově navazovaly, jednak byly aplikovány paralelně.

Laboratorní postup výroby adsorbentů bez přídavku pojidel

Byl navržen postup laboratorní přípravy adsorbentu, který zahrnoval proces karbonizace a aktivace vodní párou (viz obr. 12). Cílem experimentálních měření prováděných na laboratorním karbonizačním zařízení bylo sledování výtěžků vzniklých produktů, především však tuhých produktů karbonizace při různých konečných teplotách tepelného zpracování. Obecně lze konstatovat, že výtěžky tuhých produktů pyrolýzy jsou silně závislé na konečné teplotě rozkladného procesu. Nejmarkantněji se teplotní závislost projevovala u vzorků pilin, kde hmotnostní úbytek při teplotě 700 °C byl 74 %.

U masokostní moučky byla provedena nejprve extrakce tukových látek. Jako organické rozpouštědlo byl použit technický benzín. Průměrné množství extrahovatelných látek masokostní moučky je 20,3 % hm. Poté byly provedeny karbonizační zkoušky, které měly potvrdit lepší adsorpční schopnosti vzorku než je tomu u vzorku masokostní moučky bez provedení extrakce (viz Smíšek a Černý v publikaci [8]). Toto tvrzení se ale nepotvrdilo. Zřejmě vlastnosti živočišného uhlí velmi závisí na druhu použitých kostí a na způsobu jejich skladování před zpracováním, což nebylo možno ovlivnit. Proto další

karbonizační a aktivační zkoušky byly prováděny už jen u původního vzorku masokostní moučky (tj. bez provedení extrakce).

Výsledné materiály (karbonizáty) byly následně testovány na míru adsorpční schopnosti metodou stanovení jodového adsorpčního čísla, stanovení měrného povrchu (S_{BET}), distribuce a určení objemu pórů. Nejvyšší hodnoty měrného povrchu bylo dosaženo u karbonizátů vyrobených z dřevních pilin při teplotě karbonizace 700 °C ($S_{\text{BET}} = 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), což je srovnatelné s hodnotami některých komerčních adsorbentů. Pro zvýšení měrného povrchu a tudíž i adsorpčních schopností vyrobených karbonizátů se provedla jejich úprava aktivací.

Podle docílených výsledků byly vybrány vzorky karbonizátů s nejlepšími adsorpčními schopnostmi (tj. smíšené piliny zpracované na konečnou teplotu 700 °C, MBM karbonizovaná na konečnou teplotu 600 °C a ořechové skořápky karbonizované při teplotě 700 °C), u kterých se dále provedla fyzikální aktivace vodní párou. Následně byla posuzována kvalita vyrobených aktivátů z hlediska adsorpční schopnosti při různých podmínkách tepelného zpracování. Výsledné hodnoty měrného povrchu v případě použití masokostní moučky po aktivaci (při teplotě 700 °C) vodní párou dosahovaly $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, v případě použití dřevních pilin po aktivaci (při teplotě 700 °C) $404 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. U vzorku ořechových skořápek hodnoty měrného povrchu dosahovaly po aktivaci při teplotě 900 °C až $916 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na základě hodnocení adsorpčních izoterem u modelů Dollimore Heal, Horvath Kawazoe, které slouží k vyhodnocování mezopórů a mikropórů, masokostní moučka vykazuje převážně póry o poloměru řádově 1,5 – 70 nm (mezopóry). Izotermy vykazují tzv. *hysterézní smyčku*. Jedná se o jev, kdy se neshoduje tvar adsorpční izotermy získaný při postupném zvyšování relativního tlaku p/p_0 (tj. při adsorpci) s tvarem izotermy naměřeným za postupného snižování relativního tlaku (při desorpci). Adsorbenty vyrobené z ořechových skořápek a smíšených dřevních pilin je naopak možno charakterizovat jako úzceporovité materiály s převažujícími póry o poloměru řádově 0,2 - 0,4 nm.

Vliv aktivace vodní párou se projevil velmi výrazně na hodnotě měrného povrchu S_{BET} . Došlo k několikanásobnému zvětšení měrného povrchu u všech vzorků. Porovnáním vzorků adsorbentů je možno konstatovat, že rostoucí teplota během jejich výroby velmi podstatným způsobem zvyšuje objem pórů během vytváření celého pórovitého systému. Nejvýrazněji se tento efekt projevil v oblasti nejmenších velikostí pórů.

Postup výroby adsorbentů s přídavkem pojidel

Byl navržen postup výroby adsorbentu, který zahrnoval proces karbonizace a aktivace vodní párou s využitím možnosti provedení pojení vzorků smolou a dehtem (viz obr. 24). Jak již bylo zmíněno, poloprovozní měření bylo uskutečněno ve společnosti ZSNP VUM, s.r.o. Žiar nad Hronom. Především se jednalo o proces pojení vzorků a provedení karbonizačních zkoušek v poloprovozních zařízeních. Cílem aplikované aglomerační technologie bylo vyrobit výlisky karbonizátů s pojidlem o dostatečně vysoké pevnosti. Byly zkoumány vzorky MBM, smrkové a bukové hobliny. Jako pojidlo byla použita smola (S-70 Polsko) a dehet (ocelářský, Deza, a.s.). Bylo zjištěno, že i po přídavku dehtu (až 33 % hm.) ke karbonizátu se tento materiál nebyl stále schopen spojit v jeden kus. Použití smoly jako pojidla se ukázalo jako vhodnější.

Byly stanoveny a vyhodnoceny adsorpční schopnosti získaných vzorků karbonizátů. Posledním technologickým postupem výroby adsorbentu pak byla aktivace poloproductu (pojených karbonizátů o třídách velikostí 1 - 4 mm a 4 - 8 mm) vodní párou, která byla provedena v rotační elektricky ohřívající peci na VŠCHT v Praze.

Výsledné hodnoty měrného povrchu v případě použití MBM se výrazně nezvýšily, naopak u vzorku smrk+smola hodnoty měrného povrchu po aktivaci vodní párou při teplotě 850 °C dosahovaly $811 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, v případě použití vzorku buk+dehet po aktivaci (při teplotě 850 °C) vodní párou dosahovaly $396 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na základě hodnocení adsorpčních izoterem u modelů Dollimore Heal, Horvath Kawazoe, aktivát smrk+smola vykazuje převážně póry o poloměru řádově pod 6 nm a je jej možno charakterizovat jako úzceporovitý materiál. Adsorbent buk+dehet je možno charakterizovat jako úzceporovitý materiál s převažujícími póry o poloměru pod 10 nm.

Vybrané vzorky byly proměřovány na dvou přístrojích a to na zařízení SORPTOMATIC a zařízení COULTER SA 3100+, které umožňují zjistit měrný povrch, celkový objem pórů a distribuci velikosti pórů. Tímto bylo ověřeno, že výsledné hodnoty se příliš neliší a potvrzují tak shodnost naměřených výsledků.

Hmotnostní úbytky při aktivaci vzrůstaly se stoupající teplotou. Při teplotě aktivace 800 °C se úbytky pohybovaly cca 30 % a při teplotě 850 °C až cca 48 %. Rozhodujícím faktorem byla i doba aktivace při setrvání vzorku na konečné teplotě aktivace.

Je možno konstatovat, že pojídlo má pozitivní vliv na rozvinutí měrného povrchu u vzorků připravených při teplotách 800 - 850 °C. Vzorky vyrobené při teplotě 1000 °C obsahují příliš velké množství popelovin a proto další přírůstek inertu ve struktuře adsorbentu působí negativně.

Nejlepší dosažené výsledky připravených adsorbentů v laboratorních podmínkách, získaných karbonizací, příp. pojením a aktivací odpadní biomasy a jejich charakteristiku shrnuje následující tabulka 22. Z tabulky je patrné, do jaké míry nám vzrostl měrný povrch u vzorků pouze karbonizovaných a u vzorků, u kterých byla provedena karbonizace a aktivace vodní párou. Nárůst hodnoty měrného povrchu u některých připravených adsorbentů je až několikanásobný.

Tabulka 22 Nejlepší dosažené výsledky připravených adsorbentů a jejich charakteristika

Vzorek	W ^a [%]	A ^d [%]	N ^d [%]	C ^d [%]	S _t ^d [%]	H ^d [%]	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]
Karbonizát dřevní piliny smíšené (karbonizována při 700 °C)	5,9	4,6	0,44	73,49	0,17	1,26	380
Aktivát dřevní piliny smíšené (aktivovány při 700 °C, 30 min.)	0,5	8,2	0,85	88,54	0,11	0,65	404
Karbonizát z ořechových skořápek (karbonizován při 700 °C)	4,9	3,1	0,50	93,29	0,09	0,66	229
Aktivát z ořechových skořápek (aktivovány při 900 °C, 20 min.)	5,1	3,2	0,42	92,99	0,10	0,27	916
Karbonizát buk + dehet (karbonizován při 650 °C)	2,9	2,5	0,48	93,44	0,17	1,39	9
Aktivát buk + dehet (doba aktivace 4 hodin při 850 °C)	5,2	3,3	0,43	91,73	0,16	0,96	396
Karbonizát smrk + smola (karbonizován při 650 °C)	2,3	1,3	0,47	94,72	0,17	1,56	122
Aktivát smrk + smola (doba aktivace 6 hodin při 850 °C)	3,8	2,0	0,53	93,49	0,17	0,94	812
Karbonizát masokostní moučka (MBM) (karbonizován při 600 °C)	2,9	56,2	2,98	35,84	0,20	0,37	35
Aktivát masokostní moučka (MBM) (doba aktivace 30 min. při 700 °C)	3,0	64,3	2,14	28,35	0,16	0,08	54

Posledním cílem disertační práce bylo posoudit možnost použití připravených vzorků adsorbentů pro čištění odpadních vod. Byly vybrány vzorky adsorbentů připravených z odpadní biomasy s nejlepšími adsorpčními schopnostmi, které byly dále testovány na odpadních fenolčpavkových (FČV) vodách. Byl studován vliv adsorpce stanovovaných látek v závislosti na teplotě promíchávání fenolčpavkové vody s adsorbentem po dobu jedné hodiny. Výsledné hodnoty byly porovnávány s komerčním adsorbentem. Za nejlepší adsorbenty u tohoto způsobu měření lze označit vzorky připravené z ořechových skořápek a ze smrku s přídavkem pojidla připravené karbonizací a aktivací vodní párou, u kterých se podařilo zachytit cca 95 až 99 % hm. fenolů a téměř 50 % čpavku, což je srovnatelné s komerčním adsorbentem.

Rovněž bylo provedeno vyhodnocení sorpce fenolu pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy pro nejlépe vyhodnocené vzorky adsorbentů (viz příloha 6). Na základě vyhodnocení bylo zjištěno, že u některých vzorků dochází k ustavení rovnováhy již po 30 minutách. Výsledné hodnoty připravených adsorbentů z odpadní biomasy jsou srovnatelné s drahým komerčním adsorbentem.

8 ZÁVĚR

Předložená disertační práce si stanovila za cíl posoudit možnosti materiálového využití odpadní biomasy, zejména masokostní moučky a dřevní biomasy ze zemědělské a lesní výroby, jejím zpracováním na materiály s vysokou adsorpční schopností.

Experimentální část práce se zabývá konkrétním postupem přípravy adsorbentů z různých druhů odpadní biomasy. Základními surovinami byly masokostní moučka, dřevní piliny smíšené, směs kůry a dřevních pilin, směsná biomasa ze zemědělské výroby, smrkové hoblíny, bukové hoblíny, skořápky vlašských ořechů a kukuřičné klasy, u kterých se provedla karbonizace a aktivace vodní párou, příp. k vybraným vzorkům bylo přidáno pojidlo - dehet nebo smola. Následně byla vyhodnocena a porovnávána adsorpční schopnost připravených adsorbentů s komerčním adsorbentem. Na závěr byla posuzována možnost použití připravených vzorků adsorbentů pro čištění fenolčpavkových odpadních vod.

Podstatná část experimentů byla provedena několikrát z důvodu potřebného ověření reprodukovatelnosti výsledků. Kromě již uvedeného je možno ještě doplnit, že uváděné výsledky jednotlivých pokusů představují zprůměrované hodnoty naměřených údajů.

Nejdůležitější výsledky a závěry disertační práce, které lze odvodit z výsledků experimentálních prací, je možno uvést následovně:

V oblasti teoretické

- byly zjištěny nové poznatky o chování některých druhů biomasy při jejich tepelné degradaci (karbonizace i aktivace),
- byly stanoveny optimální podmínky pro přípravu adsorbentů s vysokým měrným povrchem,
- bylo zjištěno, že materiály na bázi aktivního uhlí poskytují pórovitý systém s převahou mikropórů a mezopórů.

V oblasti praktické

- byla prokázána možnost přeměny některých druhů odpadní biomasy na adsorbenty pro jedno použití,
- bylo ověřeno, že pro přípravu adsorbentů z biomasy lze využít rotační pece a proces je možno vést souběžně – karbonizace s následnou aktivací,
- potvrdila se hypotéza, že aktivace odpadní biomasy s přídavkem pojidel může být vedena prostřednictvím vodní páry při teplotách 750 až 850 °C a aktivace odpadní biomasy bez přídavků pojidel při teplotách 800 až 1000 °C v rotačních pecích případně v ocelových retortách,
- materiály s nejvíce rozvinutým povrchem se vzhledem k zmíněné distribuci pórů dají využít při čištění odpadních vod, což se projevilo zejména u fenolčpavkových vod, vznikajících při výrobě koksu,
- vzhledem k tvorbě plyných (těkavých) produktů se jeví jako výhodné propojení výrobní technologie adsorbentů s výrobou koksu, případně využití jejich chemického tepla.

V oblasti ekonomické

- se prokazuje, že separovanou biomasu lze racionálně převést na materiály s vyšší užitnou hodnotou, čímž se zvyšuje celkový ekonomický pohled na její materiálové využití,
- adsorbenty na bázi biomasy jsou levné, poměrně snadno vyrobitelné, což umožňuje podstatně rozšířit jejich technické použití ve výrobní i environmentální sféře,
- vzhledem k charakteristice adsorbentu „na jedno použití“ lze celkový ekonomický efekt zvýraznit spálením opotřebovaného adsorbentu ve vhodném topeništi.

V oblasti environmentální

- se dociluje efektivnějšího využití odpadů ve smyslu „materiálové recyklace“,

- využití takto připravených adsorbentů lze spatřovat v oblasti čištění odpadních vod; experimentálně se prokázala velmi dobrá působnost těchto adsorbentů při odstraňování zejména fenolů z fenolčpavkových vod na koksovárnách,

Do budoucna se ukazuje jako vhodné zaměřit pozornost na

- využitelnost zejména jemnozrnných odpadů dřevní hmoty (piliny, hobliny apod.) ovládnutím technologie jejich aglomerování např. do formy peletek či briketek,
- opracování aplikace adsorbentů na některé více žádané formy, např. granule, případně jejich oddělení na monodisperzní frakce,
- řešení možnosti zpracování odpadní biomasy ze sféry biologicky rozložitelných komunálních odpadů (BRKO) na látky s rozvinutým povrchem s omezením počtu přípravných operací před vlastním technologickým procesem (drcení, řezání, příprava štěpky, materiálová separace apod.).

9 SEZNAM INFORMAČNÍCH ZDROJŮ

- [1] *Thermie: Energy from biomass, principles and applications*. Programme Action, RES, European Commission, Directorate General for Energy (DGXII), Madrid: IDAE, 1995, 25 s.
- [2] BUCHTELE, J., ROUBÍČEK, V. *Uhlí, zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002. 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [3] KALOČ, M. *Příprava výroby aktivních adsorpčních materiálů*. Zpráva o řešení úkolu VTR 1534/94. Ostrava: VŠB-TU, září 1995, 83 s.
- [4] *Manual of definitions: Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, IUPAC, 1972, s. 584-594.
- [5] PONEC, V., KNOR, Z., ČERNÝ, S. *Adsorpce na tuhých látkách*. Praha: SNTL, 1968, 494 s.
- [6] TARABA, B. *Chemická struktura pevné fáze*. Učební texty OU, PřF, Ostrava: Ostravská univerzita 1995, 99 s.
- [7] MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUER-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 241, 2004, Issues 1-3, s. 15-25.
- [8] SMÍŠEK, M., ČERNÝ, S. *Aktivní uhlí*. Praha: SNTL, 1964, 412 s.
- [9] CIAHOTNÝ, K. *Vlastnosti, výroba a použití uhlikatých adsorbentů*. Skripta, Praha: VŠCHT, 2005, 50 s.
- [10] KINLE, H., BÄDER, S. *Aktivnyje ugli*. Leningrad: Chimija, 1984.
- [11] THEIS, A. Forschung und Entwicklung bei Rheinbraun. *Braunkohle*, vol. 43, 1991, no. 5, s. 5-10.
- [12] JÜNTGEN, H. *Chem. Ing. Tech.*, 42, 1970, 77 s.
- [13] Kolektiv autorů: *Firemní literatura*. Hnúšť'a: Slovenské Ťučebné závody, 1997, 86 s.
- [14] Internetové stránky firmy Chemopetrol /2006-06-01/. Dostupné na adrese: www.chemopetrol.cz
- [15] Internetové stránky firmy Norit /2007-06-01/. Dostupné na adrese: www.norit-americas.com
- [16] Internetové stránky firmy Chemviron Karbon /2007-06-01/. Dostupné na adrese: www.chemvironcarbon.com

- [17] BANSAL, R., DONNET, J., STOECKLI, F. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker. Inc., 1998, 482 s. ISBN 0-8247-7842-1.
- [18] MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J. Carbon Materials as Adsorbents for the Removal of Pollutants from the Aqueous Phase. *MRS Bulletin and Journal of Materials Research*, November, 2001, s. 890-893.
- [19] Zahraniční obchod podle zboží a zemí. dtto
http://dw.czso.cz/pls/stazo/!STAZO.PRIPRAV_ZOBRAZ
- [20] BOTA, A., LASZLO, K., NAGY, L.G., SUBKLEW, G., SCHLIMPER, H., SCHNU, M. J. Adsorbents from waste material., *Hung Adsorption*, vol. 3, 1996, no. 1, s. 81-91.
- [21] TSENG, R.L., WU, F.C., JUANG, R.S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 2003, s. 487-495.
- [22] MALIK, P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes. A case study of acid yellow 36. *Dyes Pigments*, 56, 2003, s. 239-249.
- [23] KADIRVELU, K., KAVIPRIYA, M., KARTHIKA, C., RADHIKA, M., VENNILAMANI, N., PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, 87, 2003, s. 129-132.
- [24] AHMEDNA, M., MARSHALL, W.E., RAO, R.M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresour. Technol.*, 71, 2000, s. 113-123.
- [25] NAKAGAWA, K., NAMBA, A., MUKAI, S.R., TAMON, H., ARIYADEJWANICH, P., TANTHAPANICHAKOON, W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res.*, 38, 2004, s. 1791-1798.
- [26] KANNAN, N., SUNDARAM, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes Pigments* 51, 2001, s. 25-40.
- [27] ROZADA, F., CALVO, L.F., GARCIA, A.I., MARTIN-VILLACORTA, J., OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 87, 2003, s. 221-230.
- [28] OTERO, M., ROZADA F., CALVO, L.F., GARCIA, A.I., MORAN, A. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem. Eng. J.*, 15, 2003, s. 59-68.

- [29] OTERO, M., ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCIA, A.I., MORAN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes Pigments*, 57, 2003, s. 55-65.
- [30] KNOWLES, M. Bone charcoal - the born again adsorbent. *Tate & Lyle Process Technology*, Sept. 1999, s. B88-B90.
- [31] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002 o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu, které nejsou určeny pro lidskou spotřebu. Poslední upravená verze Nařízení Komise (ES) č. 209/2006 ze dne 7. února 2006.
- [32] SIMITZIS, J., SFYRAKIS, J., FALIAGAS, A.: Characterization of pore structure by porosimetry and sorption on adsorbents produced from novolac-biomass. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 41, 1995, no. 4, s. 245-50.
- [33] CALVO, L. F., OTERO, M., MORAN, A., GARCIA, A. I. Characterization of adsorbent materials obtained from sewage sludge treatment plants. *Informacion Tecnologica* vol. 12, 2001, no. 3, s. 29-36.
- [34] WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S., LIE, H. J. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 69, Nov. 1999, no. 3, s. 287-302.
- [35] TSAI, W.T., CHANG, C.Y., WANG, S.Y., CHANG, C.F., CHEIN, S.F., SUN, H.F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, Conservation and Recycling* vol. 32, 2001, no. 1, s. 43-53.
- [36] MARSH, H. *Introduction to Carbon Technologies*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1997, 672 p. ISBN 978-84-7908-317-5.
- [37] AYLLON, M. G., MURILLO, M. B., SANCHEZ, J. L., ARAUZO, J. Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: An evaluation and comparison of different possible kinetic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 74, 2004, no.1-2, s. 445-453.
- [38] CHAALA, A., ROY, C. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. *Environmental Science and Technology*, vol. 37, 2003, no. 19, s. 4517-4522.
- [39] PUREVSUREN, B., AVID, B., NARANGEREL, J., GERELMAA, T., DAVAAJAV, YA. Investigation on the pyrolysis products from animal bone. *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, no. 2, s. 737-740.
- [40] BONELLI, P. R., CERELLA, E. G., CUKIERMAN, A. L. *Slow pyrolysis of nutshells: Characterization of derived chars and of process kinetics*. *Energy Sources*, vol. 25, 2003, no. 8, s. 767-778.

- [41] DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* vol. 72, 2004, no. 2, s. 243-248.
- [42] MARCIAS-GARCIA, A., DIAZ-DIEZ, M. A., GOMEZ-SERRANO, V., GONZALES, M., C., F. Preparation and characterization of activated carbons made up from different woods by chemical activation with H_3PO_4 . *Smart Materials and Structures*, vol.12, 2003, no.6, s. N24-8.
- [43] DUBININ, M.M., ZAVERINA E., D. *Dokl. Akad. Nauk.* 65, 1948, s. 295 - 311.
- [44] KALOČ, M. *Příprava uhelné vsázky II.* 1. vyd. Skripta, Ostrava: VŠB, 1982. 69 s.
- [45] MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., BJORNBO, E., ZANZI, R., BUDINAVA, T., PETROV, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology* vol. 70, 2001, no. 1, s. 53-61.
- [46] MOORE, W., J. *Fyzikální chemie.* Praha : SNTL, 1981, s. 635-687.
- [47] ARAI, H., MACHIDA, M. Removal of NO_x through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites. *Catalysis Today* 1994, no.20, s. 97-109.
- [48] GIRGIS BADIE, S., KADER, A.A., ALY, A., NASSER, H. Development of porosity in bone char during decolourization of sugar syrup. *Adsorption Science and Technology*, vol. 15, 1997, no. 4, s. 277-287.
- [49] BHATTACHARYA, K.G., SHARMA, A. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments* vol. 65, 2005, no. 1, s. 51-59.
- [50] ČSN 441320: 1998. Černouhelný koks. Stanovení sypné hmotnosti v malé nádobě.
- [51] KALOUSEK, J., DOBROVSKÝ, L. *Fyzikální chemie. Skripta.* Ostrava: VŠB, 1991, 156 s.
- [52] ASTM D4607-94: *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.*
- [53] DIN 53582: 1983. *Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl (Testing of carbon black; determination of iodine adsorption number).*
- [54] DE SILVA, F.J. Activated carbon Filtration [online]. *Water Quality Products Magazine*, 2000./2006.06.01./. Dostupné na adrese: <http://www.resintech.com/index.cfm?Point=TechArticles#21>.
- [55] CARAFIO, A. A quick and accurate test for determining iodine number of activated carbon. *Journal of New England Water Works Association*, vol. 118, 2004, no. 1, s. 27-33.

- [56] BACIOCCHI, R., LOMBARDI, F., TORELLA, R. Activated carbons application to remove nonionic surfactants from wastewater produced by an Italian metallurgic plant. *Journal of environmental Science and Health: Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 39, 2004, no. 4, s. 1095-1106 .
- [57] AYGUN, A., YENISOY-KARAKAS, S., DUMAS, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 66 , 2003, no. 2-3 , s. 189-195 .
- [58] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRÜNWALD, A. : *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. Praha: SNTL, 1989, 392 s. ISBN 04-606-89.
- [59] KITNER, Z. *Průmyslové vody, jejich úprava a čištění*. Skripta VUT Brno, 1978, 287 s.
- [60] KNYBEL, F., SEDLÁK M. *Fenolové odpadní vody OKR a způsoby jejich čištění*. Ostrava: ČSVTS, Krajská sekce pro hornictví a paliva, 1966, 235 s.
- [61] CRAWFORD, R. L, CRAWFORD, Don L. *Bioremediation – Principles and Applications*. London: Cambridge University Press, 1996, 391 s. ISBN 0-521-47041-2
- [62] CIAHOTNÝ, K. *Adsorpční uhlíkaté materiály, jejich výroba, vlastnosti a použití v ochraně ovzduší*. Habilitační práce. Praha: VŠCHT, 1998, 148 s.
- [63] PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha: VŠCHT 1999, 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [64] MALÝ, J., HLAVÍNEK, D. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno: NOEL 2000, 1996, 225 s.
- [65] OBROUČKA, K. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. 1. vyd. Skripta. Ostrava: VŠB-TUO, 2001, 118 s.
- [66] ČSN 06 3090:1997. *Zařízení pro termické zneškodňování odpadů*.
- [67] MC KENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresources Technology*, 83, 2003, s. 37-46.
- [68] SHINOBI, Y. *Pyrolysis as a waste technology: Perspective and issues*. Conference: Second International Conference on Waste Management and the Environment, Rhodes, Greece, Waste Management in Japan, 2004.
- [69] ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Los Angeles: John Wiley Sons, Inc., 1990, s. 958.
- [70] Industrial manual – Sorptomatic 1800 series. Carlo Erba, 2001, 156 s.
- [71] LANDSPERSKÝ, H. *Měření povrchu a velikosti částic práškových materiálů*. Praha: SNTL, 1969, 362 s.

- [72] MILLER, A.R. *The Adsorption of Gases on Solids*. London: Cambridge University Press, 1969, 817 s..
- [73] BRUNAUER, S. *Adsorption of Gases and Vapors*. New York: Princeton, 1945.
- [74] BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S., TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J.Am. Chem.Soc.*, vol. 62, 1940, s. 1723-5.
- [75] LOWELL, S., SCHIELDS, J. E.: *Powder Surface Area and Porosity*. Cornwall, (Great Britain): Chapman Hall, T.J. Press Ltd, 1991, 638 s.
- [76] OBROUČKA, K. a kol. *Možnosti tepelné dekontaminace (starých zátěží) masokostní moučky*. Závěrečná zpráva o řešení projektu ev. č. VaV/720/15/03 Ostrava: VŠB-TUO, Centrum environmentálních technologií, listopad 2005, 254 s.
- [77] Vyhláška č. 284/2003 Sb., k zákonu o krmivech.
- [78] Vyhláška č. 544/2002 Sb., kterou se mění vyhláška č. 451/2000 Sb., kterou se provádí zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech, ve znění zákona č. 244/2000 Sb.
- [79] Zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech.
- [80] Informační zdroj dostupný na adrese <http://drevo.celyden.cz/charakteristiky-drevin/smrk-ztepily/> /cit.2006.08.11./.
- [81] ČSN 44 1377 : 2001 Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody.
- [82] ČSN ISO 1171 : 2001 Tuhá paliva – Stanovení obsahu popela.
- [83] ČSN ISO 562 : 2001 Černá uhlí a koks – Stanovení prchavé hořlaviny.
- [84] ROSICKÝ, J. *Termická analýza*. Dočasná vysokoškolská učebnice, Praha: SPL, 1989, 263 s.
- [85] DIN 53582: 1983. *Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl (Testing of carbon black; determination of iodine adsorption number)*.
- [86] GURVICH, L. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area Pore Size and Density. *Journal of the Russian Physical Chemical Society*, vol. 47, 1915, s. 805 - .
- [87] IUPAC Reporting physic sorption data for gas/solid system. *Pure Appl. Chem.*, 57, 1985, s. 603 - 615.
- [88] DOLLIMORE, D., HEAL, G.R.J. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *J. Appl. Chem.* 14, 1964, s. 109 -114.
- [89] HORVATH, G., KAWAZOE, J. Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J.Chem. Eng. Jap.* vol.16,1983, s. 470 – 475.
- [90] ČSN 83 0530:1980. Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody. Část 33: Stanovení fenolů.

- [91] ČSN 83 0530:1980. Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody. Část 26: Stanovení amoniaku a amonných iontů.
- [92] ČSN 83 0540: 1984. Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody. Část 8: Stanovení oxidovatelnosti dichromanem – CHSK_{Cr} .

10 VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST

- [1] HOLCOVÁ, P., OBROUČKA, K., KALOČ, M. *Possibility of preparation of activated carbon from meat and bone meal*. Ostrava: Sborník vědeckých prací VŠB–TUO. Řada vědecko – výzkumných ústavů, číslo 1, ročník LI, 2005, s.209-219.
- [2] HOLCOVÁ, P., KALOČ, M., OBROUČKA, K. *Characterization and utilization of products from biomass pyrolysis*. Ostrava: Sborník vědeckých prací VŠB–TUO.Řada vědecko – výzkumných ústavů, číslo 1, ročník LI, 2005, s.221-229 .
- [3] HOLCOVÁ, P., KALOČ, M. *Hodnocení vlastností pyrolyzních produktů z odpadní biomasy. Úprava nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: Sborník konference VŠB-TUO, březen 2006, 63-71 s. ISBN 80-248-1050-6.
- [4] HOLCOVÁ, P., OBROUČKA, K., KALOČ, M. *Příprava sorbentů z odpadní biomasy*. Sborník přednášek, 3. Odpadové fórum, Milovy, duben 2006, s. 3207-3214 . ISBN 80-02-01792-7.
- [5] HOLCOVÁ, P. *Příprava sorbentů ze směsi hnědého uhlí a odpadní pryže*. Sborník mezinárodní konference Recyklace odpadů kovových a kovonosných. Ostrava:VŠB-TUO, duben 2006, s. 61-66 . ISBN 80-248-1070-0.
- [6] HOLCOVÁ, P., GABZDYLOVÁ, Z. *Zpracování odpadního textilu ko-pyrolyzou s uhlím*. Sborník mezinárodní konference Recyklace odpadů kovových a kovonosných. Ostrava : VŠB-TUO, duben 2006, s. 55-60. ISBN 80-248-1070-0.
- [7] HOLCOVÁ, P., GABZDYLOVÁ, Z. *The co-pyrolysis of coal with selected industrial wastes*. Sborník 10th International Conference on Environmental and Mineral Processing, Part 1. Ostrava : VŠB-TUO, June 2006, s. 119-124. ISBN 80-248-1088-3.
- [8] HOLCOVÁ, P., KALOČ, M. *Possibility of biomass transformation to surface-active materials*. Sborník 10th International Conference on Environmental and Mineral Processing, Part 1. Ostrava : VŠB-TUO, June 2006, s. 137-142 . ISBN 80-248-1088-3.
- [9] HOLCOVÁ, P. *The appreciation possibilities of material utilization of meat and bone meal (MBM) into the materials with high sorption capacity*. Sborník konference AKTION 2006 „Werkstoffe, neue Technologien und neue energetische Ressourcen fürs 21. Jahrhundert II.“. Ostrava: VŠB-TUO ,December 2006, s. 40-48 . ISBN 80-248-1250-9.
- [10] HOLCOVÁ, P., KALOČ, M. *Posouzení možnosti materiálového využití odpadní biomasy na materiály s vysokou sorpční schopností*. *BIOM*, 2007, č.1, s. 5 . ISBN 1801-2655.
- [11] HOLCOVÁ, P., KALOČ, M. *The possibilities of material utilization of waste biomass into the materials with high sorption capacity*. The International Conference

- of students and young researchers 'Topical Issues in Rational Use of Natural Resources', St. Petersburg, April 2007.
- [12] LIČÁKOVÁ (HOLCOVÁ), P., KALOČ, M. *Utilization of products from waste biomass pyrolysis*. Sborník konference The International Conference on Coal Science and Technology, Nottingham University, Nottingham, August 2007, s. 147 . ISBN 92-9029-437-X.
- [13] LIČÁKOVÁ (HOLCOVÁ), P., BUCHTELE, J. *Utilization of selected industrial waste through co-pyrolysis with coal*. Sborník konference The International Conference on Coal Science and Technology, Nottingham University, Nottingham, August 2007, s. 147 . ISBN 92-9029-437-X.
- [14] LIČÁKOVÁ (HOLCOVÁ), P., KALOČ, M. *Production of activated carbon prepared by pyrolysis of waste biomass in a stream of water vapour*. Sborník konference Twenty - Fourth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg (JAR), September 2007, s. P2-8. ISBN 1-890977-24-1.
- [15] LIČÁKOVÁ (HOLCOVÁ), P., KALOČ, M. *The valorisation of selected industrial waste by co-pyrolysis with coals*. Sborník konference Twenty - Fourth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg (JAR), September 2007, s. P2-6. ISBN 1-890977-24-1.
- [16] LIČÁKOVÁ, P., KALOČ, M., BEŇO, Z. *Příprava a využití sorbentů z různých druhů odpadní biomasy*. Sborník přednášek, Odpadové fórum 2008, Milovy, duben 2008, s. 3204-3211.
- [17] LIČÁKOVÁ, P. *Production of sorbents from waste biomass and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. Proceedings of Faculty of Fuels and Energy, AGH University of Science and Technology in Krakow and Department of Chemistry and Technology of Fuels, VŠB-TUO, Ostrava, říjen 2008, v tisku.
- [18] KALOČ, M., LIČÁKOVÁ, P. a kol. *Sylaby pro vzdělávací kurz v oboru koksárenství 4*. Ostrava : VŠB-TUO, 2008. 250 s. ISBN 978-80-248-1756-9.

11 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

TG	termogravimetrie (příp. termogravimetrická analýza)
TA	termická analýza
DTA	diferenční termická analýza
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii, je nejvyšší mezinárodní autoritou v oboru chemického názvosloví)
ES	Evropské společenství
a_1	hmotnost vzorku před aktivací, (g)
a_2	hmotnost vzorku po aktivací, (g)
TSA	adsorpce se změnou teploty (angl. Temperature Swing Adsorption)
PSA	adsorpce se změnou tlaku (angl. Pressure Swing Adsorption)
CSA	adsorpce se změnou složení (angl. Composition Swing Adsorption)
ASTM	American Society For Testing And Materials (norma)
DIN	Deutsche Industrie Norm (německá průmyslová norma)
GAC	granular active carbon (granulované aktivní uhlí)
PCDD	polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
MBM	masokostní moučka
p	parciální tlak adsorbujícího se plynu, (Pa)
n	adsorbované množství, (mol.g^{-1} , g.g^{-1} , ml.g^{-1})
$p \cdot p_0^{-1}$	relativní tlak, tj. tenzi par nad kapalným adsorbátem za dané teploty, (-)
p_o	je tlak sytých par nad adsorbátem za dané teploty, (Pa)
k_F	Freundlichova konstanta, (mmol.g^{-1})
n	konstanta závislá na teplotě, (-)
a	hmotnost (resp. látkové množství) adsorbátu na povrchu adsorbentu, (mmol.g^{-1})
a_m	rovnovážný relativní hmotnostní (resp. relativní molový) zlomek adsorbátu na adsorbentu, (mmol.g^{-1})
k_L	konstanta, (-)

S_{BET}	měrný povrch materiálu, ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
I	jodové adsorpční číslo, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
V_1	objem roztoku jodu, (ml)
V_2	objem roztoku thiosíranu sodného spotřebovaného při titraci roztoku jodu, (ml)
V_3	objem roztoku thiosíranu spotřebovaného při slepém pokusu (ml)
c_1	látková koncentrace roztoku jodu (mol/l)
m_E	navážka suchého vzorku, (g)
W^a	obsah vody v analytickém vzorku, (% hm.)
A^d	obsah popela v suchém stavu, (% hm.)
V^{daf}	obsah prchavé hořlaviny v suchém a bezpopelnatém stavu, (% hm.)
V^d	obsah prchavé hořlaviny v suchém stavu, (% hm.)
N^d	obsah dusíku, (% hm.)
C^d	obsah uhlíku, (% hm.)
S_t^d	obsah celkové síry ve vzorku, (% hm.)
H^d	obsah vodíku, (% hm.)
Q_s^r	spalné teplo, ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
O_i^r	výhřevnost, ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
w_0	limitní objem adsorpčního prostoru, ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
V_T	molární objem adsorbované látky ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$)
β	konstanta charakterizující adsorbent, (-)
T_β	afinitní koeficient, (-)
n	Dubininův exponent
T	teplota adsorpce, (K)
R	univerzální plynová konstanta, ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T	normální termodynamická teplota (273,15 K)
p_r	tlak nasycených par nad zakřiveným povrchem o poloměru r , (Pa)
γ	povrchové napětí kondenzátu, ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
V_m	molární objem kapalného adsorbátu, ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
r	poloměr zakřiveného povrchu (menisku), (m)
a, b, c	hmotnost, (g)
r	poloměr pórů (nm)

V	objem pórů, ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
T_p	teplota uvnitř pece, ($^{\circ}\text{C}$)
T_r	teplota uvnitř retorty, ($^{\circ}\text{C}$)
BRKO	biologicky rozložitelný komunální odpad
VÚM	Výskum uhlíkatých materiálov
ZSNP	Závod Slovenského národného povstania

12 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Model rozvinuté pórovité struktury uhlíkaté hmoty
- Obr. 2 Vývoj dovezeného množství adsorbentů v letech 2005 až 2007
- Obr. 3 Schéma výroby adsorbentů v rotační peci
- Obr. 4 Nístějová rotační pec SALEM
- Obr. 5 Schéma fluidního reaktoru
- Obr. 6 Princip metod s měnícím se tlakem (PSA) a teplotou (TSA)
- Obr. 7 Rozdělení adsorpčních izoterem do pěti základních typů
- Obr. 8 Langmuirova izoterma a její znázornění v lineárním tvaru
- Obr. 9 BET izoterma a její znázornění v lineárním tvaru
- Obr. 10 Schéma zařízení pro volumetrická adsorpční měření
- Obr. 11 Schéma gravimetrické adsorpční aparatury
- Obr. 12 Navržený postup laboratorní přípravy adsorbentu
- Obr. 13 Masokostní moučka
- Obr. 14 Smrkové hobliny
- Obr. 15 Bukové hobliny
- Obr. 16 Soxhlet
- Obr. 17 Přístroj SORPTOMATIC série 1990
- Obr. 18 Fotografie experimentálního karbonizačního zařízení
- Obr. 19 Schéma experimentálního karbonizačního zařízení
- Obr. 20 Závislost výtěžků tuhých produktů na konečné teplotě karbonizace
- Obr. 21 Závislost hodnot měrného povrchu na konečné teplotě karbonizace
- Obr. 22 Adsorpční izotermy karbonizátů MBM
- Obr. 23 Adsorpční izotermy aktivátů MBM
- Obr. 24 Schéma výroby adsorbentu z odpadní biomasy s využitím možnosti aglomerace
- Obr. 25 Elektrická pec
- Obr. 26 Retorta (11x11x17 cm, 12x12x35 cm)
- Obr. 27 Mísicí zařízení firmy Werner&Pfleiderer
- Obr. 28 Pěchovací zařízení, válcové formy

Obr. 29 Pojené karbonizáty

Obr. 30 Vzhled vyrobených poloproduktů (karbonizátů)

Obr. 31 Aktivační aparatura

Obr. 32 Schéma aktivační aparatury

Obr. 33 Vyhodnocení závislosti koncentrace fenolu v čase pro různé druhy adsorbentů

Obr. 34 Vyhodnocení sorpce fenolu pomocí Langmuirovy izotermy

13 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Základní vlastnosti uhlíkatých adsorbentů

Tabulka 2 Přehled cen a množství dovozu adsorbentů (v období 2005-2007)

Tabulka 3 Rozklad karbonizace organických materiálů v závislosti na teplotě

Tabulka 4 Vybrané kvalitativní ukazatele použitých vzorků odpadní biomasy

Tabulka 5 Obsah extrahovatelných látek masokostní moučky

Tabulka 6 Výtěžky produktů karbonizace

Tabulka 7 Hodnoty jodového čísla I, měrného povrchu SBET, objemu pórů V a distribuce pórů r v závislosti na teplotě karbonizace

Tabulka 8 Povrchy komerčních vzorků

Tabulka 9 Výsledky analytického rozboru vzorků

Tabulka 10 Charakteristika výsledných aktivátů

Tabulka 11 Výtěžky tuhých produktů karbonizace

Tabulka 12 Technická analýza karbonizovaných vzorků

Tabulka 13 Granulometrická analýza

Tabulka 14 Analýza použitého dehtu a smoly

Tabulka 15 Hmotnostní úbytek po karbonizaci

Tabulka 16 Základní vlastnosti vyrobených karbonizátů

Tabulka 17 Podmínky provedených aktivačních zkoušek a hmotnostní úbytky vzorků

Tabulka 18 Základní vlastnosti aktivátů

Tabulka 19 Změny adsorpčních schopností vzorků při jednotlivých krocích úpravy odpadní biomasy na adsorbent

Tabulka 20 Charakteristika FČV před adsorpcí

Tabulka 21 Vyjádření adsorpce stanovovaných látek s použitím různých druhů adsorbentů v závislosti na teplotě promíchávání

Tabulka 22 Nejlepší dosažené výsledky připravených adsorbentů a jejich charakteristika

14 PŘÍLOHY

Příloha 1: Záznam TG a DTG křivek testovaných vzorků

- Obr. Aa** Termická analýza vzorku **směsné biomasy ze zemědělské výroby** při rychlosti ohřevu 3 °C/min
- Obr. Ab** Termická analýza vzorku **směsné biomasy ze zemědělské výroby** při rychlosti ohřevu 30 °C/min
- Obr. Ba** Termická analýza vzorku **dřevní piliny smíšené** při rychlosti ohřevu 20 °C/min
- Obr. Ca** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 3 °C/min
- Obr. Cb** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 5 °C/min
- Obr. Cc** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 10 °C/min
- Obr. Cd** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 15 °C/min
- Obr. Ce** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 20 °C/min
- Obr. Cf** Termická analýza vzorku **masokostní moučky** při rychlosti ohřevu 30 °C/min
- Obr. Da** Termická analýza vzorku **smrkových hoblin** při rychlosti ohřevu 20 °C/min
- Obr. Ea** Termická analýza vzorku **ořechových skořápek** při rychlosti ohřevu 20 °C/min
- Obr. Fa** Termická analýza vzorku **kukuřičných klasů** při rychlosti ohřevu 20 °C/min
- Obr. Ga** Termická analýza vzorku **bukových hoblin** při rychlosti ohřevu 3 °C/min

Příloha 2: Adsorpční izotermy dusíku u karbonizátů

- A. Masokostní moučka karbonizovaná při 400 °C
- B. Masokostní moučka karbonizovaná při 500 °C
- C. Masokostní moučka karbonizovaná při 600 °C
- D. Masokostní moučka karbonizovaná při 700 °C
- E. Masokostní moučka bez tuků karbonizovaná při 600 °C

- F. Masokostní moučka bez tuků karbonizovaná při 700 °C
- G. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 400 °C
- H. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 500 °C
- I. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 600 °C
- J. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 700 °C
- K. Kukuřičné klasy karbonizované při 400 °C
- L. Kukuřičné klasy karbonizované při 500 °C
- M. Kukuřičné klasy karbonizované při 600 °C
- N. Kukuřičné klasy karbonizované při 700 °C
- O. Směs kůry a pilin karbonizované při 400 °C
- P. Směs kůry a pilin karbonizované při 500 °C
- Q. Směs kůry a pilin karbonizované při 600 °C
- R. Směs kůry a pilin karbonizované při 700 °C
- S. Směsná biomasa ze zemědělské výroby karbonizovaná při 500 °C
- T. Směsná biomasa ze zemědělské výroby karbonizovaná při 550 °C
- U. Směsná biomasa ze zemědělské výroby karbonizovaná při 600 °C
- V. Ořechové skořápky karbonizované při 600 °C
- W. Ořechové skořápky karbonizované při 700 °C
- X. Ořechové skořápky karbonizované při 800 °C

Příloha 3: Adsorpční izotermy dusíku u aktivátů

- A. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 700 °C a aktivované vodní párou při 700 °C, 30 minut
- B. Dřevní piliny smíšené karbonizované při 700 °C a aktivované vodní parou při 800 °C, 30 minut
- C. ořechové skořápky karbonizované při 700 °C a aktivované vodní párou při 900 °C, 20 minut
- D. ořechové skořápky karbonizované při 700 °C a aktivované vodní párou při 900 °C, 10 minut
- E. ořechové skořápky karbonizované při 700 °C a aktivované vodní párou při 1000 °C, 20 minut
- F. Kukuřičné klasy karbonizované při 700 °C a aktivované vodní párou při 900 °C, 20 minut

Příloha 4: Adsorpční izotermy dusíku u karbonizátů (s využitím technologie pojení karbonizátu)

- A. Karbonizát: bukové hobliny + dehet (30,0 %hm.)
- B. Karbonizát: smrkové hobliny + smola (33,6 % hm.)
- C. Karbonizát: masokostní moučka + smola (15 % hm.)
- D. Karbonizát: masokostní moučka + smola (17,6 % hm.)

Příloha 5: Adsorpční izotermy dusíku u aktivátů (s využitím technologie pojení karbonizátu)

- A. Aktivát buk + dehet (30 %hm.), 800 °C, 150minut, zrnitost 4-8 mm
- B. Aktivát buk + dehet (30 %hm.), 800 °C, 150minut, zrnitost 1-4 mm
- C. Aktivát buk + dehet (30 %hm.), 800 °C, 240minut, zrnitost 4-8 mm
- D. Aktivát buk + dehet (30 %hm.), 850 °C, 240minut, zrnitost 4-8 mm
- E. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 800 °C, 150 minut, zrnitost 4-8 mm
- F. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 800 °C, 150 minut, zrnitost 1-4 mm
- G. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 750 °C, 50 minut, zrnitost 4-8 mm
- H. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 800 °C, 240 minut, zrnitost 4-8 mm
- I. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 850 °C, 300 minut, zrnitost 4-8 mm
- J. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 800 °C, 300 minut, zrnitost 1-4 mm
(porovnání výsledků naměřených na přístroji COULTER SA 3100+ a výsledků získaných na přístroji SORPTOMATIC série 1990)
- K. Aktivát smrk+smola (33 %hm.), 850 °C, 360 minut, zrnitost 4-8 mm
- L. Aktivát masokostní moučka + smola (15 %hm.), 800 °C, 150 minut, zrnitost 4-8 mm
- M. Aktivát masokostní moučka + smola (17,6 %hm.), 800 °C, 150 minut, zrnitost 4-8 mm

Příloha 6: Vyhodnocení modelování sorpce fenolů